



Уральский
федеральный
университет

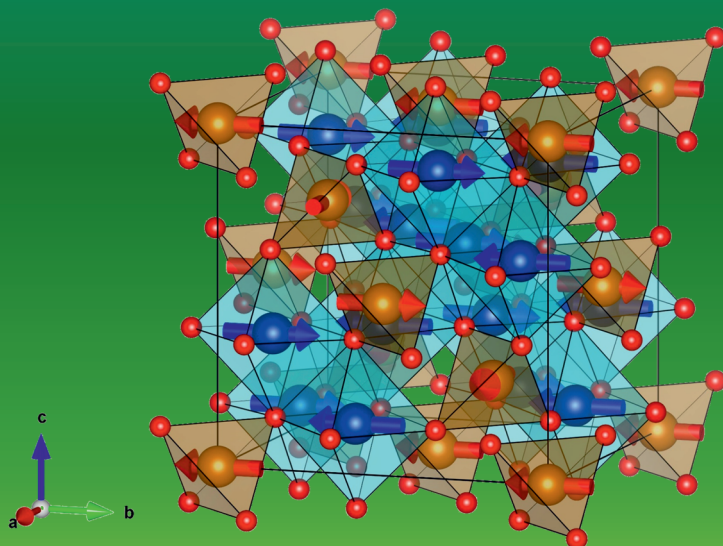
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт естественных наук
и математики

А. Н. ПИРОГОВ
М. А. СЁМКИН

СТРУКТУРНАЯ И МАГНИТНАЯ НЕЙТРОНОГРАФИЯ

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

А. Н. Пирогов, М. А. Сёмкин

СТРУКТУРНАЯ И МАГНИТНАЯ НЕЙТРОНОГРАФИЯ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета для студентов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки 03.03.02 «Физика»,
27.04.01 «Стандартизация и метрология», 04.04.01 «Химия»,
04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2020

УДК 539.27:537.6(075.8)
ББК 22.386+22.334 я73
ПЗЗ

Рецензенты:

лаборатория нейтронных исследований вещества
Института физики металлов УрО РАН
(заведующий лабораторией
кандидат физико-математических наук А. Ф. Губкин);
В. Т. Эм, доктор физико-математических наук, профессор,
начальник отдела нейтронных экспериментальных станций
Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований
НИЦ «Курчатовский институт»

Пирогов, А. Н.

ПЗЗ Структурная и магнитная нейтронография : учеб. пособие /
А. Н. Пирогов, М. А. Сёмкин ; Министерство науки и высшего обра-
зования Российской Федерации, Уральский федеральный универси-
тет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. — Екатеринбург :
Изд-во Урал. ун-та, 2020. — 171 с. : ил. — Библиогр.: с. 168–169. —
100 экз. — ISBN 978-5-7996-3038-6. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3038-6

Учебное пособие дает представление о нейтронографическом эксперименте, раскрывает термины, концепции и методы, используемые при определении кристаллической и магнитной структур кристалла из данных нейтронографических измерений. Пособие расширяет знания, необходимые для работы с компьютерными пакетами программ *FullProf*: (*WinPLOTR*, *Studio*, *BasIreps*, *PROGRAM K_SEARCH* и т. д.), *VESTA*. Отмечается одно из достоинств нейтронографии, которое состоит в том, что с ее помощью можно получить информацию о кристаллической и магнитной структурах вещества.

Для студентов старших курсов и аспирантов, заинтересованных в получении дополнительных знаний о применении дифракции нейтронов в области физики твердого тела и физики магнитных явлений.

УДК 539.27:537.6(075.8)

ББК 22.386+22.334 я73

На обложке:

ферримагнитная структура шпинелей $M\text{Fe}_2\text{O}_4$
(M — 3d-переходный металл)

ISBN 978-5-7996-3038-6 © Уральский федеральный университет, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
1. Нейтрон и его свойства. Нейтронные источники.....	8
1.1. История открытия нейтрона.....	8
1.2. Свойства нейтрона.....	10
1.3. Получение нейтронов.....	15
1.4. Сечение взаимодействия нейтронов.....	22
1.5. Когерентное и некогерентное рассеяние.....	23
1.6. Поглощение и замедление нейтронов.....	28
1.7. Основные элементы нейтронографической установки.....	30
1.8. Система анализа рассеянных нейтронов.....	37
1.9. Классификация нейтронных установок.....	42
1.10. Монокристалльный дифрактометр.....	43
1.11. Порошковый дифрактометр HRPT в Институте Пауля Шеррера.....	45
1.12. Времяпролетный дифрактометр.....	47
2. Кристаллическая структура. Упругое ядерное рассеяние нейтронов.....	50
2.1. Кристаллическая решетка и элементарная ячейка.....	50
2.2. Элементы симметрии. Пространственные группы.....	56
2.3. Рассеяние нейтронов на одиночном ядре.....	60
2.4. Дифракция нейтронов на периодической решетке.....	66
2.5. Кристаллографические и геометрические особенности рассеяния нейтронов.....	68
2.6. Интегральная интенсивность ядерного рефлекса.....	71
3. Введение в магнетизм. Магнитное рассеяние нейтронов.....	75
3.1. Магнетизм свободных атомов (ионов).....	75

3.2. Диамагнетизм.....	76
3.3. Парамагнетизм.....	77
3.4. Ферромагнетизм.....	78
3.5. Обменные взаимодействия. Модели обмена.....	82
3.6. Амплитуда магнитного рассеяния нейтронов на электронной оболочке магнитного атома.....	83
3.7. Сечение рассеяния парамагнетика.....	87
3.8. Магнитное рассеяние нейтронов на ферромагнетике.....	88
3.9. Антиферромагнетизм.....	90
3.10. Магнитное рассеяние на антиферромагнетиках.....	92
3.11. Ферримагнетизм.....	93
3.12. Гелимагнетики.....	94
3.13. Разупорядоченные магнетики.....	96
4. Примеры уточнения кристаллической структуры.....	99
4.1. Пример ручного расчета интенсивности ядерных рефлексов на нейтронограмме α -Fe.....	100
4.2. Обращенность структуры шпинелей MFe_2O_4	103
4.3. Структура радиационно-аморфизованного $Y_3Fe_5O_{12}$	111
4.4. Уточнение кристаллической структуры гидрида и дейтерида эрбия ($ErFeH_{2,9}$ и $ErFeD_{2,9}$).....	115
4.5. Определение размера области когерентного рассеяния в диоксиде $ZrO_2 + 9,6\% \cdot CaO$	121
5. Примеры определения магнитной структуры.....	126
5.1. Определение волнового вектора.....	126
5.2. Пример ручного расчета интенсивности магнитных рефлексов на нейтронограмме α -Fe.....	129
5.3. Модулированная магнитная структура $(Tb, Er)Ni_5$	134
5.4. Уточнение магнитной структуры шпинелей MFe_2O_4	136
5.5. Симметричный анализ возможных магнитных структур в $Tb(Ni_{0,9}Mn_{0,1})_2Si_2$	144
5.6. Магнитная структура бориды DyB_4	149
5.7. Определение обменного параметра и констант магнитно-кристаллической анизотропии.....	156
Заключение.....	162
Библиографические ссылки.....	164
Список рекомендуемых информационных ресурсов.....	168

ПРЕДИСЛОВИЕ

Датой рождения кристаллографии (фундаментальной науки об атомном строении, образовании и физических свойствах кристаллов) считается 1669 г. — год установления Н. Стоном закона постоянства углов кристаллов («в кристаллах одного вещества углы между соответственными гранями всегда одинаковы») и открытия двойного лучепреломления света в кристаллах. В 2019 г. кристаллографии исполнилось 350 лет. За прошедшие годы в кристаллографии и кристаллофизике были сделаны важные открытия и обнаружены замечательные явления. Многие из них удалось наблюдать благодаря открытию дифракции рентгеновских лучей в кристаллах.

Дальнейшее развитие кристаллографии и кристаллофизики было связано с применением электронографии и нейтронографии, что позволило не только дополнить рентгенографические данные, но и получить новую информацию об атомной и магнитной структуре.

Днем рождения нейтрона принято считать 17 февраля 1932 г., день, когда Дж. Чедвик направил статью *Possible Existence of a Neutron* в журнал *Nature*. Первая нейтронографическая работа *Detection of Antiferromagnetism by Neutron Diffraction*, посвященная магнитной структуре, была опубликована 70 лет назад (К. Шалл и С. Сمارт) в журнале *Physical Review*. Сейчас структурная и магнитная нейтронография — упругое когерентное рассеяние нейтронов — является широко распространенным методом исследования конденсированных сред. К настоящему времени издано множество книг, статей и пособий, посвященных современному состоянию и будущему

развитию этого метода. Например, «Структурная нейтронография» и «Магнитная нейтронография» Ю. А. Изюмова и др., «Основы исследований свойств конденсированных сред с помощью рассеяния нейтронов» А. В. Белушкина, «Neutron and X-ray Spectroscopy» Ф. Хипперта, «Neutron scattering in condensed matter physics» А. Фюррера и др. и т. п.

Настоящее учебное пособие написано на основе курсов лекций, которые авторы читали студентам в Корейском исследовательском институте атомной энергии (г. Тэджон, Республика Корея) и Уральском федеральном университете (г. Екатеринбург, Россия).

Учебное пособие состоит из предисловия, пяти глав, заключения и списка рекомендуемых информационных ресурсов.

Предлагаемый учебный курс «Структурная и магнитная нейтронография» знакомит читателя с основными особенностями процесса рассеяния нейтронов, получения экспериментальных данных, с практическими навыками обработки, расчета и интерпретации нейтронограмм. Основной материал изложен в пяти главах. В первой описаны свойства нейтрона, способы его получения и приведены основные типы исследовательских атомных реакторов и нейтронных источников. Во второй главе приводятся основные определения и соотношения, используемые при описании ядерного рассеяния нейтронов, сведения о кристаллической решетке, элементах и операциях симметрии, о кристаллографических пространственных группах, знание которых необходимо для работы с компьютерными программами при обработке и анализе данных по рассеянию нейтронов. Третья глава посвящена описанию сведений и свойств, относящихся к магнетизму конденсированных веществ. В четвертой рассмотрены примеры расчета интенсивности ядерных рефлексов и построения нейтронограммы как вручную, так и с помощью программы *FullProf* для уточнения кристаллической структуры и ее визуализации в программе *VESTA*. Магнитное рассеяние нейтронов, примеры определения волнового вектора магнитной структуры и нахождения базисных функций неприводимых представлений описаны в пятой главе. Приведен пример расчета интенсивности магнитных рефлексов вручную, и даны примеры уточнения магнитной структуры с применением программы *FullProf*. Рассмотрено

применение дифракции нейтронов для определения обменного интеграла и констант магнитно-кристаллической анизотропии в соединениях редкоземельных элементов с $3d$ -переходными металлами.

Учебное пособие будет полезно студентам, обучающимся по программам бакалавриата и магистратуры по направлениям подготовки «Физика», «Стандартизация и метрология», «Химия», «Химия, физика и механика материалов», аспирантам и молодым научным работникам, тематика научной работы которых связана с проблемами физики магнитных явлений и физики твердого тела.

Авторы благодарны корейским коллегам профессору Д.-Г. Паку, доктору С. Ли и доктору Ю.-Н. Чою за советы по написанию учебного пособия. Авторы выражают благодарность миссис М. Ким за постоянное внимание в процессе работы над ним. Авторы многим обязаны доктору физико-математических наук, профессору А. В. Белушкину, который любезно разрешил использовать его методические материалы в настоящем учебном пособии. Авторы искренне признательны рецензентам — кандидату физико-математических наук А. Ф. Губкину и доктору физико-математических наук, профессору В. Т. Эму за множество ценных критических замечаний по содержанию текста и оформлению рисунков. Авторы выражают глубокую благодарность коллективу лаборатории нейтронных исследований вещества ИФМ УрО РАН, сотрудникам отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ и кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ за помощь в проведении нейтронографических измерений, за многочисленные обсуждения и товарищескую поддержку*.

* Авторы благодарят РФФИ за частичную финансовую поддержку в рамках научного проекта № 19-32-60011.

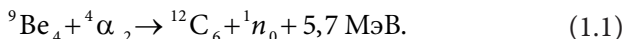
1. НЕЙТРОН И ЕГО СВОЙСТВА. НЕЙТРОННЫЕ ИСТОЧНИКИ

В первой главе описаны основные свойства нейтрона, способы его получения и детектирования. Рассмотрены примеры нейтронных источников, исследовательских атомных реакторов и экспериментальных установок, включая примеры заявок (*proposals*) на проведение нейтронографических измерений.

1.1. История открытия нейтрона

В 1920 г. Эрнест Резерфорд высказал гипотезу о существовании в составе ядер жестко связанной компактной протон-электронной пары, представляющей собой электрически нейтральное образование — частицу с массой, приблизительно равной массе протона. Он назвал эту гипотетическую частицу *н е й т р о н* (от лат. *n e u t e r* — ни тот, ни другой). Идея о существовании тяжелой нейтральной частицы казалась Э. Резерфорду настолько привлекательной, что он предложил группе своих учеников во главе с Джемсом Чедвиком заняться поиском такой частицы.

В 1930 г. немецкие физики Вальтер Боте и Герберт Беккер сообщили, что им удалось зафиксировать новый странный вид ядерного излучения, которое обладало невероятной проникающей способностью. Возникало оно в результате бомбардировки атомов бериллия альфа-частицами:



Через два года после этой публикации Фредерик и Ирен Жолио-Кюри сообщили, что при бомбардировке бериллия α -частицами, испускаемыми радиоактивным полонием, возникает сильное проникающее излучение, способное преодолеть такую преграду, как слой свинца толщиной в 10–20 см. Они показали, что, если на пути излучения бериллия ставилась парафиновая пластина, то ионизирующая способность этого излучения резко возрастала за счет наличия протонов в пучке. Они предположили, что новое излучение есть γ -кванты. По длине свободного пробега протонов в воздухе была оценена энергия γ -квантов, способных при столкновении сообщить протонам необходимую скорость. Она оказалась огромной — порядка 50 МэВ.

Дж. Чедвик в своих экспериментах в камере Вильсона наблюдал треки ядер азота, испытавших столкновение с излучением от ядер бериллия. Схема установки, которую он использовал для обнаружения нейтронов, приведена на рис. 1.1. На основании своих опытов Дж. Чедвик сделал оценку энергии γ -кванта, способного сообщить ядрам азота наблюдаемую в эксперименте скорость. Энергия оказалась равной (100–150) МэВ. Такой огромной энергией не могли бы обладать γ -кванты, испущенные бериллием. На этом основании Дж. Чедвик заключил, что из бериллия под действием α -частиц вылетают не γ -кванты, а достаточно тяжелые частицы. Поскольку эти частицы обладали большой проникающей способностью и не-

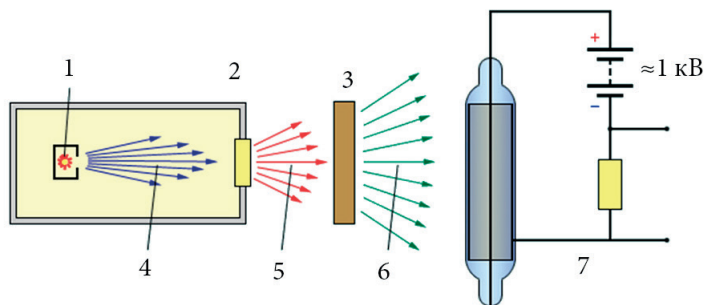


Рис. 1.1. Схема установки для обнаружения нейтронов:
1 — полоний; 2 — бериллий; 3 — парафин; 4 — α -частицы;
5 — нейтроны (n); 6 — протоны (p); 7 — счетчик Гейгера

посредственно не ионизировали газ в детекторе, Дж. Чедвик сделал вывод, что они нейтральны. Свои результаты Дж. Чедвик направил 17 февраля 1932 г. в журнал *Nature* [1]. Этот день по праву считается «днем рождения» нейтрона. Тогда же, в 1932 г., советский физик Дмитрий Иваненко и австрийский физик Вернер Гейзенберг выдвинули независимо друг от друга гипотезу о том, что ядра атомов состоят из протонов и нейтронов [2].

Первые эксперименты по нейтронной дифракции были выполнены Эрнестом Воланом в 1945 г. на графитовом реакторе в Национальной лаборатории Ок-Ридж (г. Ок-Ридж, США). Совместно с Клиффордом Шаллом они сформировали принципы нейтронографического эксперимента и успешно применили его к исследованию различных материалов. Клиффорд Шалл и Бертрам Брокхауз показали, что направления, в которых нейтроны «упруго» рассеиваются без изменения энергии, дают информацию о положении и упорядочении атомов вещества. В 1994 г. К. Шалл и Б. Брокхауз были удостоены Нобелевской премии за их новаторские подходы и идеи в развитии методов нейтронного рассеяния. За прошедшие после открытия нейтрона почти 75 лет все больше ученых применяют метод рассеяния нейтронов в областях физики, химии, биологии, материаловедения, геологии и многих других для поиска ответов на проблемы, поставленные в их исследованиях.

1.2. Свойства нейтрона

Масса нейтрона равна $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ кг = 1,009 а. е. м. = 939,5 МэВ. Нейтрон обладает квантовым механическим моментом, равным $\frac{1}{2}$ (в единицах $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж). С механическим моментом связан спиновый магнитный момент $s = \frac{1}{2}$. Нейтрон подчиняется статистике Ферми — Дирака. Спин нейтрона был определен из прямых опытов по расщеплению пучка нейтронов в неоднородном магнитном поле на две компоненты.

Нейтрон не имеет электрического заряда. Нижний предел возможного заряда нейтрона меньше, чем $1 \cdot 10^{-18} \cdot e$. Считается установленным, что нейтрон состоит из трех легчайших валентных

кварков (двух d -кварков с зарядом минус $\frac{1}{3}$ и одного u -кварка с зарядом $\frac{2}{3}$) трех цветов, образующих бесцветную комбинацию udd [3]. Магнитный момент нейтрона был измерен еще в 30-х гг. XX в.: $\mu_n \approx -1,91 \cdot \mu_{\text{нис}}$, где $\mu_{\text{нис}}$ — ядерный магнетон, равный $\mu_{\text{нис}} = e\hbar/2m_p = 5,051 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл. Полученное значение μ_n получило наименование «аномального» магнитного момента нейтрона, поскольку частица со спином $\frac{1}{2}$, описываемая уравнением Дирака, должна обладать магнитным моментом, равным одному магнетону Бора, если она заряжена, и нулевым магнитным моментом, если не заряжена. Наличие у нейтрона магнитного момента указывает на его сложную внутреннюю структуру, то есть внутри нейтрона существуют электрические токи, создающие дополнительный «аномальный» магнитный момент. После создания мезонной модели взаимодействия между нейтроном и протоном и обнаружения π -мезонов аномальные магнитные моменты стали объяснять наличием у нуклонов «шубы», образованной виртуальными π -мезонами. Второе возможное объяснение происходит из кварковой структуры нуклонов: магнитный момент нуклонов является векторной суммой магнитных моментов, создаваемых спинowymi моментами отдельных кварков.

Нейтроны устойчивы в составе атомных ядер, но свободный нейтрон — нестабильная частица, его время жизни составляет примерно 886 с.

Хотя нейтрон часто рассматривается как классическая частица, в экспериментах по рассеянию нейтронный пучок лучше описывать как волну с длиной волны Луи де Бройля (λ):

$$\lambda = h/m_n v, \quad (1.2)$$

где $h = 6,63$ Дж — постоянная Планка.

Импульс нейтрона p и волновой вектор k связаны соотношением:

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} n, \quad (1.3)$$

где n — единичный вектор в направлении распространения нейтронов.

Кинетическая энергия нейтрона равна $E = \hbar^2 k^2 / 2m_n = 0,0817 \cdot T [\text{К}] = 5,227 \cdot v^2 [\text{км/с}] = 2,072 \cdot k [\text{\AA}^{-1}] = 81,80 / \lambda^2 [\text{\AA}]$. Следовательно, длина волны нейтрона связана с его кинетической энергией соотношением

$$\lambda = (4,55 \cdot 10^{-2}) / \sqrt{E_n}, \quad (1.4)$$

где E_n — энергия в электронвольтах. Полезно запомнить следующие соотношения: $1 \text{ мэВ} = 1,6 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 11,6 \text{ К} = 0,24 \cdot 10^{-12} \text{ Гц} = 8,066 \text{ см}^{-1}$. Тепловые нейтроны имеют скорость около 2 км/ч , поэтому релятивистские эффекты можно не учитывать.

Энергия медленных нейтронов находится в диапазоне от мэВ до эВ, что сравнимо с энергией атомных и молекулярных движений. Длина волны медленных нейтронов сравнима с межатомными расстояниями, что позволяет исследовать с помощью рассеяния нейтронов структуру вещества в диапазоне $(1 \cdot 10^0 - 1 \cdot 10^5) \text{ \AA}$.

Нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов, а не с электронными оболочками, как рентгеновские лучи. Сечения рассеяния нейтронов на изотопах могут существенно отличаться, что позволяет применять метод изотопного замещения, а также легко различать соседние элементы. Эта особенность является большим преимуществом перед методом рентгеновского рассеяния.

Наличие магнитного момента у нейтронов позволяет изучать микроскопическую магнитную структуру и магнитные флуктуации, которые определяют макроскопические параметры вещества. Нейтронное излучение глубоко проникает в вещество, что позволяет проводить исследования микроскопических свойств, типа микротрещин, промышленных объектов. Подобные исследования невозможно выполнить с помощью оптических методов, рентгеновского рассеяния или электронной микроскопии.

Как уже отмечалось выше, ядерное рассеяние нейтронов, в отличие от рентгеновского излучения, происходит на ядрах атомов. Следовательно, не нужно учитывать атомный форм-фактор для описания формы электронного облака атома, и, кроме того, рассеивающая способность ядра не убывает с увеличением угла рассеяния, что наблюдается для рентгеновского рассеяния. Нейтронограммы имеют интенсивные рефлексы даже при больших углах рассеяния.

Следует также указать еще на одну важную особенность нейтронного излучения. Рентгеновское рассеяние практически нечувствительно к наличию атомов водорода в структуре, в то время как ядра водорода и дейтерия являются сильными рассеивателями для нейтронного излучения. Это означает, что с помощью нейтронов возможно намного более точное определение положения водорода и его тепловых колебаний в кристаллической структуре. Более того, длины когерентного нейтронного рассеяния водорода и дейтерия имеют противоположные знаки, что позволяет применять технику «вариации контраста». Изменяя изотопный состав образца (варьируя количество водорода и дейтерия), можно изменять интенсивность рефлексов, обусловленных вкладом в рассеяние нейтронов в различных составных частях исследуемого образца.

На практике, тем не менее, нежелательно работать с большими концентрациями водорода в образце, поскольку рассеяние нейтронов на водороде имеет большую некогерентную компоненту. Это приводит к образованию большого фона, слабо зависящего от угла рассеяния, и пики упругого рассеяния «погружаются» в фон некогерентного рассеяния. Особенно часто эта проблема возникает при исследовании жидких образцов на основе воды.

Фундаментальные взаимодействия нейтрона. Существует четыре качественно различных вида взаимодействий, в которых участвует нейтрон. Эти взаимодействия называются фундаментальными. По мере увеличения интенсивности фундаментальные взаимодействия располагаются в следующем порядке: гравитационное, слабое, электромагнитное и сильное.

Гравитационное взаимодействие — это взаимодействие, которое проявляет себя как сила взаимного притяжения. Согласно общей теории относительности, гравитация связана с кривизной пространства-времени и описывается в терминах Римановой геометрии. Нейтрон — единственная частица из имеющих массу покоя элементарных частиц, для которой непосредственно наблюдалось гравитационное взаимодействие — искривление в поле земного тяготения траектории коллимированного пучка холодных нейтронов. Измеренное гравитационное ускорение нейтрона в пределах

точности эксперимента совпадает с гравитационным ускорением макроскопических тел.

Пример слабого взаимодействия, в котором участвует нейтрон, это бета-распад свободного нейтрона на протон (p^+), электрон (e^-) и электронное антинейтрино (ν_e):



С позиции кварковой структуры нейтрона бета-распад нейтрона может быть описан как превращение одного из d -кварков в u -кварк с испусканием виртуального W -бозона, который распадается на электрон и электронное антинейтрино.

Электромагнитные взаимодействия нейтрона определяются наличием у него магнитного момента, а также существующим внутри нейтрона распределением положительного и отрицательного зарядов и токов. Эти взаимодействия нейтрона с электронными оболочками атомов и атомными ядрами приводят к ряду явлений, имеющих важное значение для исследования магнитной структуры материалов.

Нейтрон участвует в сильных взаимодействиях в составе ядра. Сильное взаимодействие между нейтроном и протоном более чем в $1 \cdot 10^3$ раз мощнее, чем электромагнитное взаимодействие, в $1 \cdot 10^5$ раз сильнее слабого взаимодействия и почти в $1 \cdot 10^{39}$ раз более мощное по сравнению с гравитацией.

Классическая квантовая теория описывала сильное взаимодействие как обмен π -мезонами между адронами (например, между нейтроном и протоном). Известная из опыта интенсивность сильных взаимодействий такова, что нейтрон подавляющее время должен проводить как бы в «облаке» виртуальных π -мезонов и других адронов. Это приводит к пространственному распределению электрического заряда и магнитного момента внутри нейтрона, физические размеры которого определяются размерами «облака» виртуальных частиц. В 1970-е гг. была построена микроскопическая теория сильного взаимодействия кварков, которая получила название квантовой хромодинамики. В ней сильные взаимодействия описываются через взаимодействие кварков.

1.3. Получение нейтронов

Для получения нейтронов применяется три основных типа источников:

- радионуклидные источники нейтронов (источники на основе (α, n) -реакции, источники на основе (γ, n) -реакции и источники нейтронов спонтанного деления);

- нейтроны, получаемые с помощью ускорителей заряженных частиц;

- нейтроны ядерных реакторов.

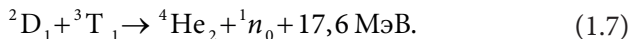
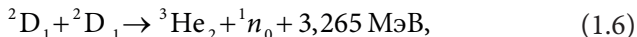
Радионуклидные источники применяются со времени открытия нейтрона. В основном используются α -частицы и легкие радионуклиды, чаще всего бериллий (см. рис. 1.1). Можно использовать, например, γ -излучение. Но при использовании радионуклидных γ -источников существуют только два ядра ${}^2\text{H}_1$ и ${}^9\text{Be}_4$, с которыми возможно получение нейтронов.

Радионуклидные источники характеризуются удельной мощностью, то есть числом нейтронов, испускаемых в одну секунду при массе радионуклида в 1 г. Например, ${}^{238}\text{Pu}$ -Be источник имеет мощность $(2,2-4,0) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Другая важная характеристика источника — это энергетический спектр. Радионуклидные источники излучают нейтроны с непрерывным спектром (0,1–15) МэВ. Подобные источники генерируют относительно слабые потоки нейтронов и используются в основном для тестирования аппаратуры.

При взаимодействии γ -квантов с ядрами мишени образуются фотонейтроны через реакцию (γ, n) или $(\gamma, \text{деление})$. Для реализации этой реакции нужен ускоритель, работающий на частотах в интервале (25–250) Гц и энергиях (0,1–300) МэВ. Такие источники могут генерировать нейтроны с плотностью потока до $1 \cdot 10^{14} \text{ н/см}^2 \cdot \text{с}$. Они применяются в основном для исследований в области ядерной физики.

Ускорители заряженных частиц позволяют получить интенсивные пучки моноэнергетических нейтронов. Энергия заряженных частиц должна превышать некоторое пороговое значение, достаточное для выбивания нейтрона из мишени. Используя различные ядерные реакции, можно получить пучки монохроматических

нейтронов в интервале энергий от 2 кэВ до 20 МэВ и выше. Наиболее распространенными являются следующие две реакции:



Реакция испарения используется в *Spallation neutron source*. Процесс испарения происходит в ядерных реакциях взаимодействия бомбардирующих частиц (например, протонов) высоких энергий с мишенью (тяжелыми элементами, например, вольфрамом). Протоны должны иметь энергию выше (5–15) МэВ в зависимости от материала мишени. Реакция происходит в несколько стадий. Первая стадия состоит во внедрении протона в ядро мишени. Ядро мишени переходит в возбужденное состояние, и в нем происходят каскадные внутриядерные реакции, при которых из ядра вылетают нейтроны с большой энергией. На последней стадии ядро испускает несколько нейтронов с низкой энергией и набор нуклонов, фотонов и нейтрино. Всего при такой реакции может родиться до 30 нейтронов на один протон. Эти стадии схематично изображены на рис. 1.2.

Использование реакции деления ^{235}U . Тепловой нейтрон, взаимодействуя с ядром урана ^{235}U , образует промежуточное ядро, расщепляющееся примерно через $1 \cdot 10^{-12}$ с на две части (рис. 1.3). Реализуются две реакции деления:

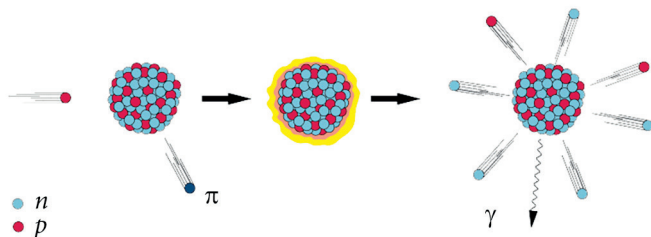
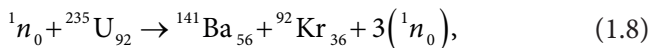
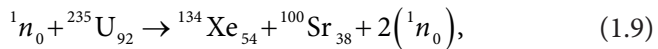


Рис. 1.2. Схематичное изображение реакции испарения



то есть получается в среднем 2,5 нейтрона на каждый акт деления, и выделяется около 200 МэВ энергии.

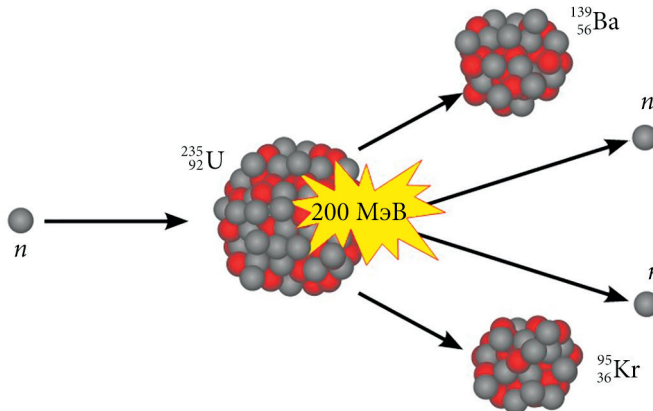


Рис. 1.3. Схема деления ядра урана ^{235}U

Сравним характеристики разных способов получения нейтронов (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Сравнение параметров различных типов ядерных реакций

Процесс	Пример	Выход нейтронов	Выделение энергии, МэВ/нейтрон
Деление	^{235}U в атомном реакторе	2 нейтрон/деление	200
Испарение	Ускоренные до 800 МэВ протоны и урановая мишень	30 нейтрон/протон (800 МэВ)	55
(D, T)-синтез	Лазерный термоядерный синтез	1 нейтрон/реакция	18

Реакция деления урана ^{235}U реализуется в атомном реакторе. Атомным реактором называется устройство, в котором поддерживается управляемая цепная реакция деления. При работе реактора происходит выделение тепла за счет экзотермичности реакции деления. Основной характеристикой реактора является его мощность — количество тепловой энергии, выделяющейся в единицу времени. Мощность в 1 МВт соответствует цепной реакции, в которой происходит $3 \cdot 10^{16}$ актов деления в секунду. Имеется большое количество разных видов реакторов, одна из типичных схем атомного реактора изображена на рис. 1.4.

Основной частью реактора является активная зона, в которой протекает цепная реакция и выделяется энергия. В тепловых реакторах и в реакторах на промежуточных нейтронах активная зона состоит из горючего, как правило, смешанного с неделящимся изотопом (обычно ^{238}U), и из замедлителя. В качестве примера рассмотрим конструкцию реактора ИВВ-2М (г. Заречный, Россия, рис. 1.5).

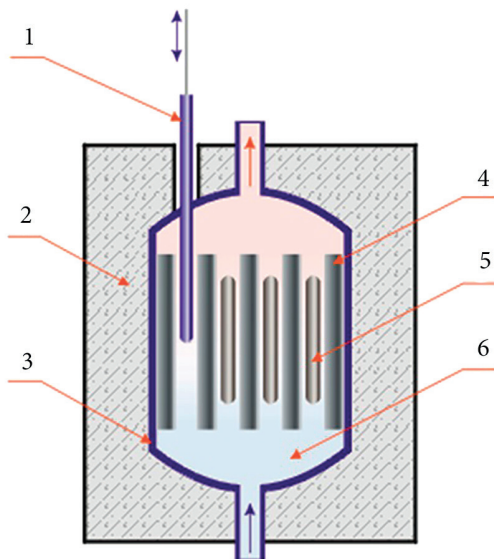


Рис. 1.4. Схематическое устройство реактора на тепловых нейтронах:
1 — управляющий стержень; 2 — биологическая защита; 3 — теплоизоляция;
4 — замедлитель; 5 — ядерное топливо; 6 — теплоноситель

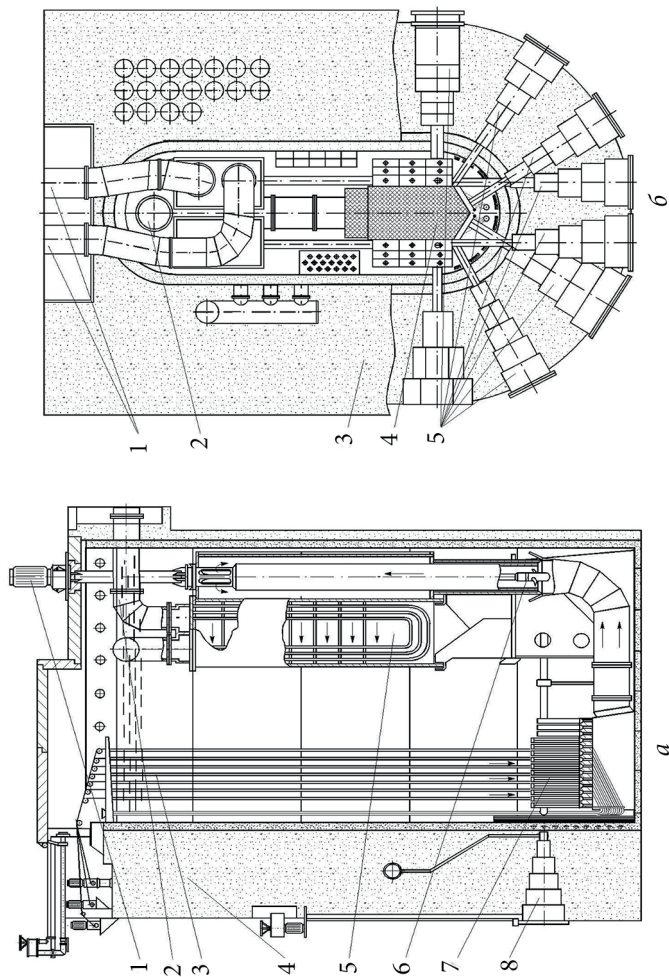


Рис. 1.5. Конструкция реактора ИВВ-2М:

- а* — вертикальное сечение: 1 — электродвигатель насоса; 2 — трубопровод второго контура охлаждения; 3 — приводы стержней регулирования; 4 — бетонный массив; 5 — теплообменник; 6 — насос; 7 — активная зона; 8 — горизонтальный экспериментальный канал;
- б* — горизонтальное сечение: 1 — трубопроводы второго контура охлаждения; 2 — теплообменник; 3 — бетонный массив; 4 — активная зона; 5 — горизонтальные экспериментальные каналы

Для уменьшения утечки нейтронов из активной зоны ей придают сферическую или близкую к сферической форму (например, цилиндр с высотой, примерно равной диаметру, или куб). Активная зона с отражателем часто заключается в стальной кожух. Урановое топливо помещается в специальные оболочки, называемые тепловыделяющими элементами (ТВЭЛ). Цепная реакция контролируется с помощью поглощающих стержней. Замедлитель, который может быть обычной или тяжелой водой (в зависимости от степени обогащения ядерного топлива), используется и в качестве охладителя реактора. Массивная защита окружает реактор для понижения фона в экспериментальном зале, где смонтированы нейтронные установки. В отличие от энергетического ядерного реактора, исследовательский реактор ориентирован на получение максимального нейтронного потока в месте расположения нейтронного спектрометра (дифрактометра). Поэтому каналы вывода нейтронных пучков направляются на области максимальной интенсивности производства нейтронов в реакторе.

С начала 90-х гг. XX в. число исследовательских атомных реакторов в мире уменьшается, в то же время имеет место большой прогресс в источниках нейтронов, использующих ускорители заряженных частиц. По-видимому, следующий этап в создании интенсивных источников нейтронов связан с применением ускорителей, главным образом протонных. Тем не менее, реакторы сохраняют свою актуальность по ряду причин: во-первых, протонные синхротроны с необходимыми характеристиками являются достаточно сложными и дорогими устройствами; во-вторых, практическая реализация мишени большой мощности сталкивается с типичными реакторными проблемами, такими как отвод тепла, радиационная стойкость конструкций, определяемая плотностью потока быстрых нейтронов в зоне мишени.

В Европе перспективы нейтронных источников связаны с началом эксплуатации реактора ПИК (г. Гатчина, Россия), имеющего поток нейтронов $1,5 \cdot 10^{15}$ н/см² · с, и с пуском европейского источника нейтронов ESS (г. Лунд, Швеция).

Взаимодействие нейтронов с ядром. Роль того или иного процесса в ослаблении нейтронного излучения существен-

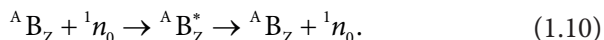
но зависит от энергии налетающих нейтронов. Поэтому обычно нейтроны делят на отдельные энергетические группы: тепловые, медленные и быстрые нейтроны. Границы этих энергетических групп условны (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Классификация нейтронов по энергиям

Типы нейтронов	Энергия нейтронов, эВ
Ультрахолодные	Менее $1 \cdot 10^{-6}$
Холодные (медленные)	От $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$
Тепловые	От $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-1}$
Надтепловые	От $5 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^3$
Резонансные	От $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$
Быстрые	От $1 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^8$
Сверхбыстрые	Более $1 \cdot 10^8$

Упругое рассеяние нейтронов. Особенность процесса упругого рассеяния нейтронов — возможность протекания этой реакции двумя способами: через потенциальное рассеяние и через компаунд-ядро. Упругое рассеяние через образование компаунд-ядра (упругое резонансное рассеяние) — реакция рассеяния нейтрона, в результате которой компаунд-ядро при переходе в основное состояние испускает нейтрон с кинетической энергией, меньшей кинетической энергии нейтрона до столкновения с ядром (в лабораторной системе координат). Схема реакции:



Потенциальное рассеяние сопровождается только перераспределением кинетической энергии и импульса между нейтроном и ядром-мишенью. Главное отличие между этими процессами в том, что потенциальное рассеяние может испытать нейтрон любой энергии, а образовать компаунд-ядро могут лишь нейтроны в определенном состоянии, с определенной энергией возбуждения E^* .

1.4. Сечение взаимодействия нейтронов

Для количественного описания процессов взаимодействия нейтронов различных энергий с атомными ядрами вводят понятие эффективного поперечного сечения ядра σ , или нейтронного сечения ядра. Эта величина вводится в рассмотрение из следующих соображений. Пусть имеется пучок моноэнергетических нейтронов плотностью потока $\Phi = N \cdot V$ (N — плотность нейтронов в пучке; V — их скорость), падающих перпендикулярно к тонкой мишени (тонкая — для того, чтобы ядра мишени не перекрывали друг друга). Число взаимодействий (R) нейтрона с ядром в единицу времени пропорционально Φ и N :

$$R = \sigma \Phi N, \quad (1.11)$$

где σ — эффективное микроскопическое сечение. Качественно эффективное микроскопическое сечение можно трактовать как некоторую эффективную площадь, где происходит взаимодействие. Сечение имеет вероятностный смысл, то есть сечение σ можно рассматривать как меру вероятности протекания данного взаимодействия.

В зависимости от вида взаимодействия рассматриваются различные парциальные сечения и вводятся соответствующие обозначения. Сечения процессов, не приводящих к изменению структуры ядра, объединяют в сечение рассеяния σ_s , включающего в себя следующие сечения: σ_p — потенциальное рассеяние; σ_r — резонансное рассеяние; σ_{in} — неупругое рассеяние. Итак:

$$\sigma_s = \sigma_p + \sigma_r + \sigma_{in}. \quad (1.12)$$

Для процессов, связанных только с упругим рассеянием, вводится сечение упругого рассеяния:

$$\sigma_{el} = \sigma_p + \sigma_r. \quad (1.13)$$

Сечения различных каналов перехода компаунд-ядра, не связанные с появлением нейтронов, объединяются в сечение поглощения σ_a . Для рассмотрения всех процессов взаимодействия нейтрона с ядром вводится полное сечение σ_{tot} , равное сумме всех

парциальных сечений. Для большинства ядер в интервале энергий $(1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^7)$ эВ:

$$\sigma_{tot} = \sigma_s + \sigma_a. \quad (1.14)$$

Единица измерения для эффективного сечения в СИ — $[м^2]$. Часто используется внесистемная единица: 1 барн = $1 \cdot 10^{-28} м^2 = 1 \cdot 10^{-24} см^2$. Зная радиус ядра и предполагая ядро сферическим, можно вычислить площадь его поперечного сечения, например, для меди получаем:

$$\sigma = \pi R^2 = 0,07 \cdot 10^{-24} \cdot A^{2/3} [см^2], \quad (1.15)$$

для ядра Cu, $A = 63$. Следует отметить, что эффективное сечение ядра при взаимодействии с нейтронами не только не равно πR^2 , но непостоянно и зависит от энергии нейтронов.

1.5. Когерентное и некогерентное рассеяние

Следует различать два основных вида рассеяния нейтронов на отдельных атомах:

- ядерное рассеяние, за которое ответственно поле ядерных сил;
- магнитное рассеяние, которое определяется электромагнитными силами, возникающими из-за того, что нейтрон, имеющий собственный магнитный момент, взаимодействует с магнитным полем, создаваемым электронами незаполненной $3d$ - ($4f$ -) оболочки атома.

Для ядерных сил потенциал взаимодействия нейтрона с ядром хорошо описывается так называемым псевдопотенциалом Ферми:

$$V(\mathbf{r}) = 2\pi\hbar^2/m \sum b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (1.16)$$

где b_i — длина (амплитуда) рассеяния i -ядра, \mathbf{R}_i — радиус-вектор положения i -ядра в конденсированном веществе, и суммирование проводится по всем ядрам. Псевдопотенциал Ферми является эмпирической функцией и отражает тот факт, что ядерное взаимодействие нейтрона с ядром имеет малый радиус действия. Амплитуда рассеяния есть фундаментальная характеристика взаимодействия

нейтрона с ядром, которая зависит от типа изотопа элемента и от носительной ориентации спина нейтрона и спина ядра.

Обычно в веществе мы имеем природную смесь изотопов одного и того же элемента, а также случайный набор относительных ориентаций спинов нейтрона и ядра в процессе рассеяния. Среднее значение $\langle b_i \rangle$ по всем изотопам и спиновым состояниям системы — ядро плюс нейтрон для определенного элемента — называется когерентной длиной рассеяния (амплитудой когерентного рассеяния) для этого элемента: $b_i^{coh} = \langle b_i \rangle$. Рис. 1.6 иллюстрирует ядра с четным и нечетным числом протонов и нейтронов.

Длина волны нейтронов на пять порядков превышает размер ядра. Поэтому в разложении сечения рассеяния по сферическим гармоникам можно учитывать только первый член, так называемое *s-р а с с е я н и е*, которое не зависит от угла рассеяния, то есть является изотропным. В этом случае дифференциальное сечение рассеяния на свободном атоме в единицу телесного угла можно записать в виде: $d\sigma/d\Omega = |f(E)|^2$, где f — величина, называемая амплитудой рассеяния, в общем случае комплексная, зависящая от энергии нейтрона и от взаимной ориентации спинов нейтрона и ядра. В простейшем случае рассеяние на ядре без спина и только с одним существенным резонансным уровнем амплитуды $f(E)$ принято записывать в следующем виде (формула Брейта — Вигнера):

$$f(E) = f_p + (\Gamma_n/2k) / [(E - E_0) + i\Gamma/2], \quad (1.17)$$

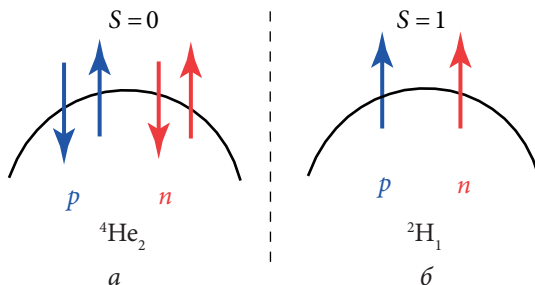


Рис. 1.6. Ядра элементов с числом протонов и нейтронов:
а — четным; б — нечетным

где первое слагаемое f_p отвечает за так называемое потенциальное рассеяние, а второе — за резонансное рассеяние. Во втором слагаемом E_0 — энергия уровня, Γ_n и Γ — нейтронная и полная ширина уровня, \mathbf{k} — волновой вектор нейтрона. Из (1.17) видно, что $f(E)$ — комплексная величина.

В отличие от рентгеновских лучей, амплитуда когерентного рассеяния нейтронов зависит от атомного номера элемента нерегулярным образом и для различных изотопов одного элемента может отличаться даже знаком (рис. 1.7). Это позволяет подбирать элементы для так называемых нуль-матриц, у которых сечение когерентного рассеяния равно нулю. Устройства (криостаты, камеры давления и др.), изготовленные из таких сплавов, не приводят к рефлексам на нейтронограммах. Величины амплитуд когерентного рассеяния нейтронов можно найти, например, в справочниках [4, с. 541–542; 5, с. 29–37].

Некогерентной длиной рассеяния (амплитудой некогерентного рассеяния) называется среднеквадратичное отклонение b_i от $\langle b_i \rangle$:

$$b_i^{in} = \sqrt{2\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2}, \quad (1.18)$$

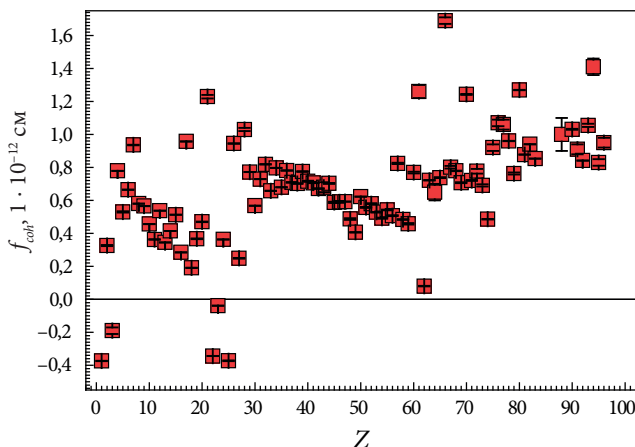


Рис. 1.7. Зависимость амплитуды когерентного рассеяния нейтронов от порядкового номера элемента

$$\langle b \rangle = \sum p_i b_i; \quad \langle b^2 \rangle = \sum p_i b_i^2; \quad \sum p_i = 1, \quad (1.19)$$

где p_i означает вероятность того, что амплитуда рассеяния ядра равна b_i .

Для примера рассмотрим изотоп некоторого элемента. Пусть он имеет ядерный спин S и взаимодействует с нейтроном со спином $\frac{1}{2}$. Тогда получим две возможных амплитуды рассеяния b^+ и b^- , связанные с двумя возможными значениями полного спина такой системы: $S^+ = S + \frac{1}{2}$ и $S^- = S - \frac{1}{2}$. Поскольку имеется $n^+ = 2S^+ + 1$ и $n^- = 2S^- - 1$ состояний, соответственно, для спинов S^+ и S^- , то при условии равной вероятности для каждого из таких состояний получим:

$$\langle b \rangle = \frac{1}{(n^+ + n^-)} [n^+ b^+ + n^- b^-], \quad (1.20)$$

$$\begin{aligned} \langle b^2 \rangle &= \frac{1}{(n^+ + n^-)} [n^+ (b^+)^2 + n^- (b^-)^2] = \\ &= \frac{1}{(2S+1)} [(S+1)(b^+)^2 + S(b^-)^2], \end{aligned} \quad (1.21)$$

откуда

$$b^{in} = \frac{1}{(2S+1)} [(S+1)b^+ + S b^-]. \quad (1.22)$$

Таким образом, за счет существования двух различных значений полного спина системы (ядро плюс нейтрон) в процессе рассеяния появляется дополнительный источник некогерентного рассеяния нейтрона на ядре (спин о в а я н е к о г е р е н т н о с т ь).

Если ядро с квантовым числом $I \neq 0$, то для $|+\rangle$ и $|-\rangle$ состояний получаем:

— $|+\rangle$ — полное спиновое квантовое число: $I + \frac{1}{2}$; вырожденное состояние: $2(I + \frac{1}{2}) + 1 = 2I + 2$;

— $|-\rangle$ — полное спиновое квантовое число: $I - \frac{1}{2}$; вырожденное состояние: $2(I - \frac{1}{2}) + 1 = 2I$.

Для неполяризованных нейтронов эти два состояния реализуются с различными вероятностями:

$$p^+ = \frac{2I+2}{4I+2} = \frac{I+1}{2I+2}; \quad p^- = \frac{2I}{4I+2} = \frac{I}{2I+1}. \quad (1.23)$$

Усредненные амплитуды рассеяния рассчитываются с помощью соотношений (1.20) и (1.21). Приведенные выражения для $\langle b \rangle$ и $\langle b^2 \rangle$ позволяют ввести понятия сечений когерентного (1.24) и некогерентного (1.25) рассеяния:

$$\sigma_{coh} = 4\pi \langle b \rangle^2, \quad (1.24)$$

$$\sigma_{in} = 4\pi \left(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) = 4\pi \left\langle \left(b - \langle b \rangle \right)^2 \right\rangle. \quad (1.25)$$

Различие когерентной и некогерентной амплитуд рассеяния можно проиллюстрировать на примере водорода. Его ядро содержит только протон и, следовательно, спин ядра равен $\frac{1}{2}$. Экспериментальное значение амплитуды рассеяния для триплетного ($S^+ = 1$; $n^+ = 3$) состояния равно $b^+ = 1,08 \cdot 10^{-12}$ см и $b^- = -0,47 \cdot 10^{-12}$ см для синглетного состояния. Качественно положительная и отрицательная амплитуды рассеяния отражают характер взаимодействия нейтрона с ядром рассеивателя. Плюс можно рассматривать как притяжение нейтрона к ядру, а минус — как отталкивание.

Используя значения b^+ и b^- , получаем средние значения для ядер H:

$$\langle b \rangle = (3b^+ + b^-) / 4 = -0,38 \cdot 10^{-12} \text{ см}, \quad (1.26)$$

$$\langle b^2 \rangle = \left[3(b^+)^2 + (b^-)^2 \right] = 6,49 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2, \quad (1.27)$$

и величины когерентного и некогерентного сечений рассеяния, соответственно: $\sigma_{coh} = 1,8$ барн; $\sigma_{in} = 79,9$ барн. Проведя аналогичный расчет для дейтерия, получаем, что $\sigma_{coh} = 5,6$ барн; $\sigma_{in} = 2,0$ барн.

Полное сечение рассеяния нейтронов ядром будет суммой когерентной и некогерентной компонент:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{coh} + \sigma_{in}. \quad (1.28)$$

Разделение полного сечения рассеяния на когерентную и некогерентную части важно, так как они несут разную информацию о свойствах исследуемого образца. Из анализа когерентного рассеяния можно получить информацию о коллективных процессах, таких как дальний кристаллический или магнитный порядок, коллективное возбуждение атомов и др. Некогерентное рассеяние отражает некоррелированное поведение атомов, например, их диффузию в кристалле.

1.6. Поглощение и замедление нейтронов

Поглощение нейтронов элементами природной смеси изотопов зависит от атомного номера элемента нерегулярным образом и может отличаться для различных изотопов одного и того же элемента (рис. 1.8). Ниже обозначены элементы, обладающие наибольшей величиной поглощения нейтронов (B, Cd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ir, Hg, Pu). В справочной таблице [5, с. 29–37] приведены значения величины поглощения нейтронов изотопами.

Процесс замедления нейтронов состоит в понижении их кинетической энергии при многократных столкновениях с ядрами атомов

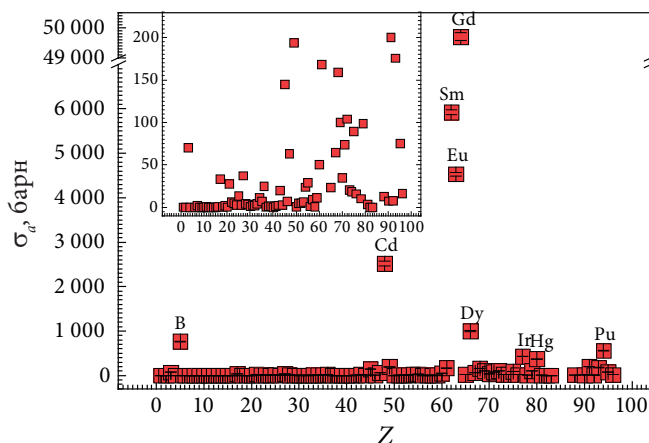


Рис. 1.8. Сечения поглощения нейтронов природной смесью изотопов

вещества-замедлителя. Для нейтронов с энергией больше пороговой энергии их неупругого рассеяния на ядре (до 10 МэВ) замедление заключается в расходовании энергии на возбуждение ядер и ядерные реакции. Когда энергия нейтрона становится ниже пороговой, замедление переходит в область упругого рассеяния на ядрах. Если пренебречь химической связью и тепловыми движениями атомов среды замедлителя, рассеяние будет иметь изотропный характер в системе центра масс «нейтрон — ядро». В качестве характеристики замедляющей среды используют среднелогарифмическую потерю энергии (усредненную по углам рассеяния нейтронов) при одном соударении:

$$\xi = 1 + \left((A - 1)^2 / 2A \right) \ln \left((A - 1) / (A + 1) \right), \quad (1.29)$$

где A — массовое число атома замедлителя. Вводится m — летаргия, среднее число столкновений, необходимое для замедления нейтронов от энергии E_0 до E . Замедляющие характеристики некоторых веществ-замедлителей приведены в табл. 1.3. Из приведенных данных видно, что вода H_2O имеет лучшие характеристики как замедлитель, однако она имеет и существенный недостаток — весьма большое сечение некогерентного рассеяния нейтронов.

Таблица 1.3

Замедляющие характеристики
некоторых веществ — замедлителей нейтронов*

Вещество	ξ	m
H_2O	0,948	19
D_2O	0,570	30
Be	0,209	86
BeO	0,173	104
Графит	0,158	114

*Условные обозначения: ξ — среднелогарифмическая потеря энергии, m — летаргия (среднее число столкновений, необходимое для замедления нейтронов от энергии E_0 до E)

В спектре реактора выделяются три типичные области: первая — это область быстрых нейтронов, пик интенсивности приходится на (1–2) МэВ; промежуточная область — $0,2 \text{ эВ} \leq E \leq 0,5 \text{ МэВ}$; и область тепловых нейтронов, которая описывается распределением Максвелла:

$$n(E)dE = \Phi_0 \left(E/kT_n \right) \exp \left(E/kT_n \right) dE; \quad E \leq 0,2 \text{ эВ}, \quad (1.30)$$

где k — постоянная Больцмана, T_n — эффективная температура, которая примерно на 30 К превышает температуру замедлителя. Максимум максвелловского распределения приходится примерно на 25 мэВ для H_2O (замедлителя) при комнатной температуре.

1.7. Основные элементы нейтронографической установки

Основные блоки установки для нейтронных исследований. Любую установку для нейтронных исследований можно представить следующей схемой (рис. 1.9).

Система формирования пучка (СФП) состоит из коллиматоров, монохроматора (если установка с постоянной длиной волны), прерывателя (если установка по времени пролета), фильтров и нейтроноводов. Назначение этой системы — сформировать хоро-

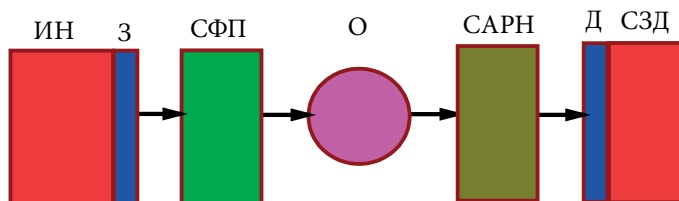


Рис. 1.9. Схема установки для нейтронных исследований:
ИН — источник нейтронов; З — замедлитель; СФП — система формирования пучка; О — образец; САРН — система анализа рассеянных нейтронов;
Д — детектор; СЗД — система записи данных

шо коллимированный пучок нейтронов с максимально возможным потоком.

После того, как нейтроны произведены, они доставляются по трубам от поверхности замедлителя к монохроматору. Трубы устанавливаются по касательной к ядру активной зоны, что значительно уменьшает долю быстрых нейтронов в пучке. При типичном размере трубы $L = 300$ см и сечении окна трубы $a \times b = 40 \times 70$ см² горизонтальная и вертикальная расходимости $\alpha = a/L$ и $\beta = b/L$ составляют порядка 1° . При такой расходимости нейтронного пучка разрешение дифрактометра будет невысоким. Чтобы значительно улучшить разрешение, необходимо уменьшить размеры окна трубы ($a \times b$) в несколько раз, но это приведет к резкому уменьшению потока. Поэтому проблема достижения максимальной интенсивности нейтронного пучка, падающего на образец, и уменьшения неопределенности в направлениях волновых векторов — одна из основных задач при конструировании нейтронного дифрактометра (спектрометра).

Проблему можно решить, применяя многосщелевые (соллеровские) коллиматоры. Такой коллиматор состоит из тонких пленочных подложек, на которые с двух сторон нанесен слой поглощающего материала (часто это окись гадолиния). Пленки закрепляются в корпусе коллиматора с определенным шагом. Корпус коллиматора имеет устройство, растягивающее пленки. При заданной длине коллиматора расходимость нейтронного пучка будет определяться шагом между соседними пленками, а телесный угол, видимый образцом, будет задан размерами всего окна коллиматора. Хорошие коллиматоры позволяют достичь расходимости нейтронного пучка $\sim 10'$. В качестве примера ниже представлена фотография соллеровских коллиматоров, произведенных одной из наиболее известных в мире фирм *Euro Collimators Ltd* (рис. 1.10) [6].

При удалении дифрактометра (спектрометра) на расстояние r от источника нейтронный поток падает согласно закону r^{-2} для изотропного излучения. Эта потеря потока может быть в значительной степени ослаблена с помощью нейтронного волновода. Принцип действия нейтронного волновода основан на явлении полного отражения

от внутренней гладкой стенки нейтроновода. Это выполняется для углов рассеяния меньших критического угла:

$$\gamma_{cr} = \lambda \sqrt{\frac{\rho b}{\pi}}, \quad (1.31)$$

где ρ — плотность материала стенки. Видно, что угол γ_{cr} тем больше, чем больше плотность и амплитуда когерентного рассеяния материала стенки. Для распространенных материалов никель (особенно изотоп ^{58}Ni) является лучшим выбором с критическим углом $\Theta_c [^\circ] = \lambda \cdot 10^{-1} [\text{\AA}]$. Угловой допуск нейтроновода может быть резко увеличен путем отражения от так называемых суперзеркал, которые состоят из последовательности слоев переменной толщины с чередованием высокой положительной (например, Ni) и отрицательной (например, Ti) плотности длины рассеяния. Мультислои представляют искусственную одномерную решетку, тогда брэгговские отражения возникают при векторах рассеяния \mathbf{Q} с модулем:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta. \quad (1.32)$$

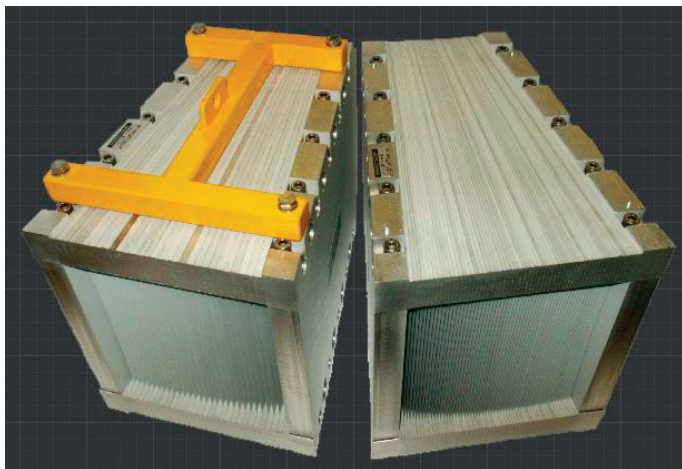


Рис. 1.10. Изображение коллиматоров Соллера
фирмы *Euro Collimators Ltd*

Суперзеркала обеспечивают режим непрерывного брэгговского отражения от глубинного слоя. Подбирая соответствующим образом материалы слоев и их толщину, можно добиться того, что такая структура даст набор частично взаимно-перекрывающихся брэгговских пиков. В итоге зависимость коэффициента отражения нейтронной волны от такой структуры будет представлять собой огибающую набора брэгговских отражений (рис. 1.11). Суперзеркала можно характеризовать числом m , показывающим увеличение угла γ_{cr} по сравнению с никелем. В настоящее время уже достигнуто $m = 5$.

Кристалл-монокроматор позволяет получить пучок нейтронов с определенной длиной волны. В то время как прохождение нейтронного пучка сквозь коллиматор ограничивает и определяет направления импульса \mathbf{k} в пространстве, брэгговское отражение от монокристалла изменяет направление \mathbf{k} (рис. 1.12). Монокристалл помещен в полихроматический (белый) нейтронный пучок, который распространяется вдоль фиксированного направления, обозначенного DO. Кристалл ориентирован так, что угол между вектором обратной решетки τ_{hkl} и направлением падающего пучка равен φ . Для любого волнового вектора \mathbf{k} (обозначенного как АО)

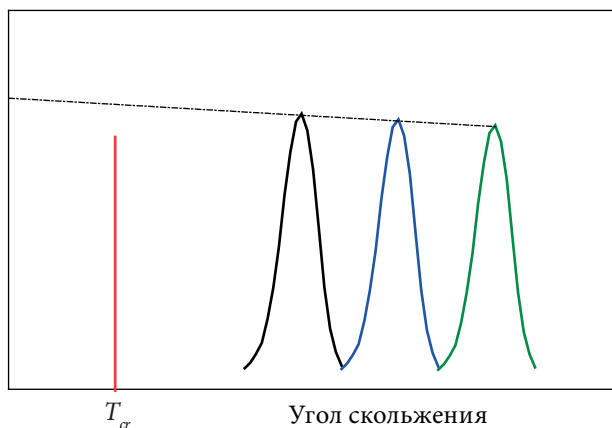


Рис. 1.11. Зависимость коэффициента отражения от одиночного слоя (T_{cr}) и многослойного суперзеркального покрытия

не будет брэгговского рассеяния, пока не выполняется условие $\tau = 2k \cos \varphi$. Брэгговское рассеяние существует для ВО. Это стандартный метод получения пучка монохроматических нейтронов, который называется методом Лауэ. Наиболее часто в качестве кристаллов-монокроматоров используются пиролитический графит, деформированный германий, медь, свинец. В последнее время начали применяться композитные материалы на основе германия.

Так как мультиплеты ($\tau_{2h, 2k, 2l}$, $\tau_{3h, 3k, 3l}$ и т. д.) конкретного вектора обратной решетки (τ_{hkl}) всегда параллельны последнему, то условие Брэгга также выполняется для мультиплетов \mathbf{k} , как показано на рис. 1.12. Следовательно, метод Лауэ не обеспечивает получение исключительно монохроматических нейтронов с волновым вектором \mathbf{k} , но в пучке присутствуют также нейтроны с волновыми векторами высших порядков $2\mathbf{k}$, $3\mathbf{k}$, ..., то есть нейтроны с длинами волн $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ и т. д. от заданной длины волны.

Монокристалльный монокроматор обычно состоит из монокристалла, падающего полихроматического и отраженного моно-

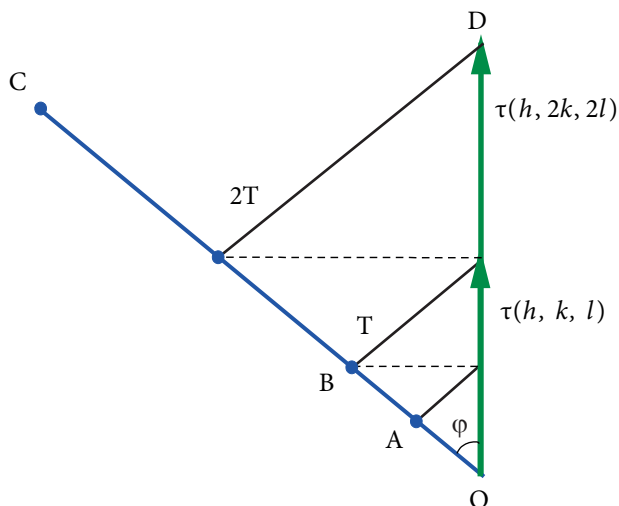


Рис. 1.12. Брэгговское отражение от монокристалла, помещенного в полихроматический нейтронный пучок

хроматического пучков нейтронов, задающих соответствующие направления. В случае идеального монокристалла зависимость интенсивности отраженного пучка от угла падения нейтронов будет иметь вид δ -функции. Однако реальные монокристаллы, как правило, состоят из множества мозаичных блоков, каждый размером порядка 1000 Å. Мозаичные блоки частично разориентированы между собой и отражают нейтроны независимо друг от друга. Поэтому мозаичный кристалл будет отражать не только при точном равенстве угла рассеяния углу Брэгга для идеального кристалла, но и в пределах некоторой области углов. Ширина этой области определяет степень совершенства кристалла. Распределение интенсивности рассеянных нейтронов мозаичным кристаллом имеет следующий вид:

$$I(\Theta) = \exp\left(\frac{-(\Theta - \Theta_B)^2}{2\beta^2}\right), \quad (1.33)$$

где β — мозаичность кристалла. Площадь под кривой $I(\Theta)$ равна $(2\pi\beta^2)^{0.5}$ и называется интегральным коэффициентом отражения R^Θ нейтронов от кристалла. Коэффициент R^Θ определяется экспериментально путем измерения кривой качания в монохроматическом пучке нейтронов. Если на кристалл падает полихроматический пучок, то отражательную способность кристалла можно оценить, используя следующее соотношение:

$$R^\lambda = R^\Theta 2d_{hkl} \cos \Theta, \quad (1.34)$$

где величина R^λ будет определять область длин волн нейтронов, в пределах которой они будут отражены от мозаичного кристалла.

В последнее время все большее распространение получили монохроматорные системы с фокусирующим кристаллом, позволяющие сфокусировать нейтроны на позиции образца. В. Бюхнер с соавторами сконструировали гибкую фокусирующую систему с индивидуальной регулировкой всех монокристаллов, установленных в матрицу $m \times n$ [7]. В такой конструкции центральный кристалл фиксирован, а соседние кристаллы в колонках m и рядах n симметрично поворачиваются вокруг вертикальных и горизонтальных осей на углы

$\pm\delta_h, \pm 2\delta_h, \dots$, и $\pm\delta_v, \pm 2\delta_v, \dots$ соответственно. Современные системы способны фокусировать падающий нейтронный пучок с типичными размерами $20 \times 20 \text{ см}^2$ в пучок площадью $5 \times 2 \text{ см}^2$, приводя к увеличению плотности потока на порядки.

Если кристалл вращается перпендикулярно плоскости рассеяния, то условие Брэгга выполняется дважды за оборот, приводя к коротким импульсам монохроматических нейтронов. Такое устройство называется «вращающийся кристалл-монокроматор»; оно является хорошей альтернативой механическому времяпролетному монохроматору. Так как отражающие плоскости кристалла движутся, нейтроны испытывают эффект Доплера, то есть волновое число рассеянных нейтронов смещается пропорционально частоте вращения кристалла.

Времяпролетные монохроматоры. Статический соллеровский коллиматор не влияет на величину k_z волнового вектора пролетающих через коллиматор нейтронов. Этого можно достигнуть движением коллиматора под прямым углом к его направлению трансмиссии в плоскости рассеяния. Такое движение может быть поступательным или вращательным. В первом случае это осуществляется сборкой большого количества щелей на барабане, ось которого параллельна нейтронному пучку. Во втором случае щели расположены на барабане, ось вращения которого перпендикулярна нейтронному пучку. В обоих случаях щели изогнуты. Первый случай позволяет достичь непрерывной трансмиссии нейтронов в желаемой области скоростей, это механический селектор скорости. Во втором случае пучок прерывается на импульсы. Этот селектор называется **чоппер Ферми**.

Эффект монохроматизации возможен и тогда, когда используются два диска из непрозрачного для нейтронов материала. Эти диски вращаются на определенном расстоянии друг от друга. Чтобы задать время открытия более точно, стационарную щель располагают около диска-чоппера или второй диск вращается в направлении, противоположном первому.

Фильтры нейтронного пучка. Пучок, рассеянный кристаллом-монокроматором, содержит не только нейтроны с заданной длиной волны λ , но и нейтроны с кратными длинами волн $2\lambda, 3\lambda, \dots$

Чтобы подавить или, по крайней мере, значительно ослабить вклады от нейтронов с кратными длинами волн, на пути пучка размещают фильтры, которые хорошо пропускают нейтроны с заданной длиной волны, но имеют большое сечение рассеяния для нежелательных нейтронов.

Широко распространенным фильтром является бериллий. В случае, если длина волны нейтронов меньше 4 \AA , они практически полностью рассеиваются, тогда как нейтроны с большей длиной волны проходят фильтр без ослабления, потери возникают лишь из-за рассеяния на фонах. Последний эффект обычно минимизируют, охлаждая бериллиевый фильтр до температуры жидкого азота.

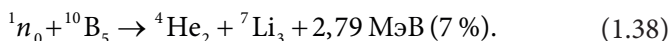
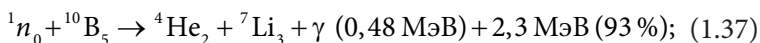
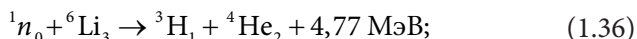
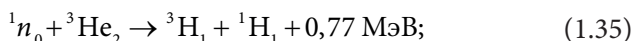
Другим распространенным фильтром является пиролитический графит. Он обладает хорошими монокристалльными свойствами вдоль оси c , тогда как перпендикулярные к оси c плоскости ориентированы хаотически. Для некоторых длин волн нейтронов в падающем пучке сфера Эвальда будет пересекать одно или более брэгговских колец. Тогда условие Вульфа — Брэгга будет выполняться для нескольких рефлексов одновременно. Для этих длин волн нейтроны будут рассеиваться в направлениях, перпендикулярных к падающему пучку. Это рассеяние особенно интенсивно для нейтронов с длинами волн $1,22$ и $1,17 \text{ \AA}$, а нейтроны с основной длиной волны ($2,44$ и $2,34 \text{ \AA}$) будут рассеиваться примерно в 500 раз слабее.

Образец в зависимости от задачи исследования может быть монокристаллическим, поликристаллическим, магнитным, немагнитным и т. д.

1.8. Система анализа рассеянных нейтронов

Состав системы анализа рассеянных нейтронов зависит от типа нейтронной установки. Например, в случае нейтронографических измерений на монокристалле такая система будет включать коллиматоры перед образцом, гониометр и электронные блоки для его управления, двигатель для поворота блока детекторов, управление этим блоком.

Детектор. Нейтрон является электрически нейтральной частицей. Поэтому, чтобы зарегистрировать нейтрон, нужно использовать ядерные реакции, в процессе которых образуются заряженные частицы. Детектирование нейтрона основано на измерении электрического тока. Наиболее широко применяются газонаполненные и сцинтилляционные детекторы, в которых происходят следующие реакции:



В газонаполненных детекторах применяются ^3He и $^{10}\text{BF}_3$, а в сцинтилляционных детекторах — ^6Li . Опишем кратко процессы регистрации.

Гелиевый детектор представляет собой стальную трубку диаметром от 11 до 50 мм, длиной (100–400) мм, заполненную ^3He при давлении (5–10) бар, и тонкую нить вдоль трубки (рис. 1.13). Кроме гелия, в детекторе находится небольшое количество CF_4 для

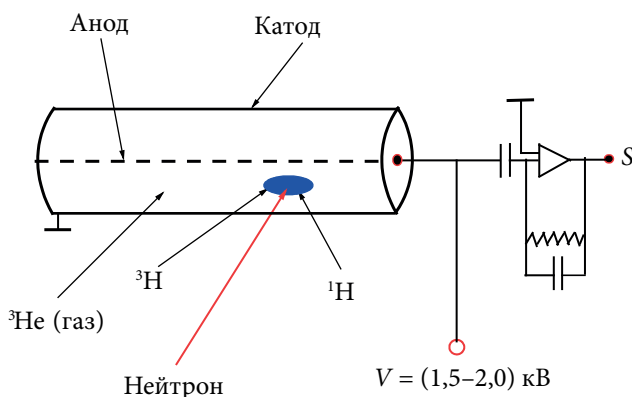


Рис. 1.13. Схема газонаполненного гелиевого детектора

сокращения длины пробега заряженных продуктов реакции. Трубка служит катодом, а нить — анодом, между ними подается высокое напряжение (до 1,8 кВ). Образовавшиеся при реакции заряженные частицы производят первичную ионизацию газа, создавая около 25 тыс. электрон-ионных пар. Электроны ускоряются благодаря высокому напряжению и производят вторичную ионизацию газа. В зависимости от величины высокого напряжения возможна работа детектора в различных режимах: ионизационном, пропорциональном, ограниченной пропорциональности и др.

Применение гелиевых детекторов позволяет с помощью дискриминаторов легко отсеять нейтронные импульсы от импульсов, вызванных γ -квантами. Важно также, что эти детекторы нечувствительны к магнитному полю. Однако они имеют довольно медленное время отклика, поэтому не подходят для регистрации высокоинтенсивных потоков. Кроме того, применение высокого напряжения приводит к электрическим шумам и пробоям.

Сцинтилляционные детекторы — это твердотельные счетчики нейтронов, разработанные для применения регистрации высокоинтенсивных потоков нейтронов.

В качестве сцинтиллятора наиболее широко применяются материалы на основе ZnS. Они допированы атомами ${}^6\text{Li}$, которые поглощают нейтроны, что приводит к возбуждению электронных оболочек сцинтиллятора. При переходе атомов в основное состояние происходит испускание нескольких квантов. Последние направляются в фотоумножитель с помощью световода.

Сцинтилляционные детекторы на основе ZnS имеют фотоактивный слой толщиной около 1 мм, благодаря чему достигается высокое пространственное разрешение (рис. 1.14). Скорость счета очень высокая и составляет порядка нескольких МГц/мм². С другой стороны, сцинтилляторы чувствительны к свету, гамма-излучению и магнитным полям, поэтому необходима экранировка от этих факторов.

По способу регистрации детекторные системы можно разделить на два типа — интегрирующие и работающие в счетном режиме. Интегрирующие детекторы дают информацию, усредненную

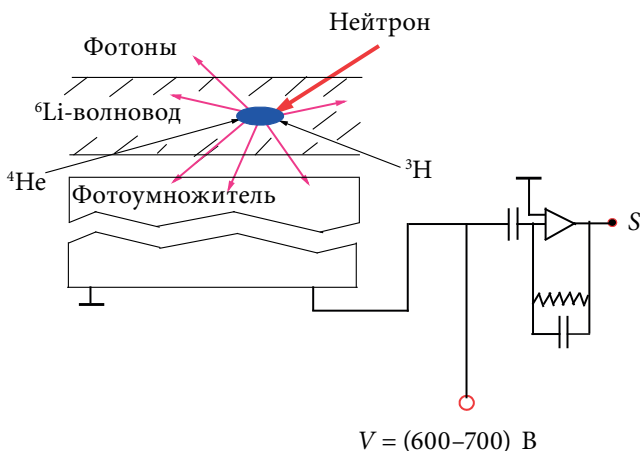


Рис. 1.14. Схема сцинтилляционного детектора

по интервалу времени, в течение которого проводилось измерение. Счетный режим — это получение информации о пространственном и временном распределении интенсивности нейтронного потока с регистрацией каждого попадающего в детектор нейтрона.

Интегрирующие детекторы — так называемые отображающие пластины, которые позволяют получить очень высокое пространственное разрешение и большой динамический диапазон. Кроме того, при их использовании есть возможность создания систем, перекрывающих большой телесный угол регистрации. Нейтронные отображающие пластины представляют собой фотопластины для регистрации рентгеновского излучения, в состав эмульсии которых вводится Gd_2O_3 (рис. 1.15).

Рассмотренные выше детекторы не дают информации о координатах места, куда пришел регистрируемый нейтрон. Чтобы решить эту задачу, применяют позиционно-чувствительные детекторы (ПЧД). В качестве примера таких детекторов опишем двухкоординатный ПЧД (рис. 1.16). В нем нити натянуты в трех плоскостях. Средняя система нитей — это анодные нити, а сверху и снизу натянуты во взаимно перпендикулярных направлениях катодные нити. Как и описанные выше гелиевые детекторы, ПЧД

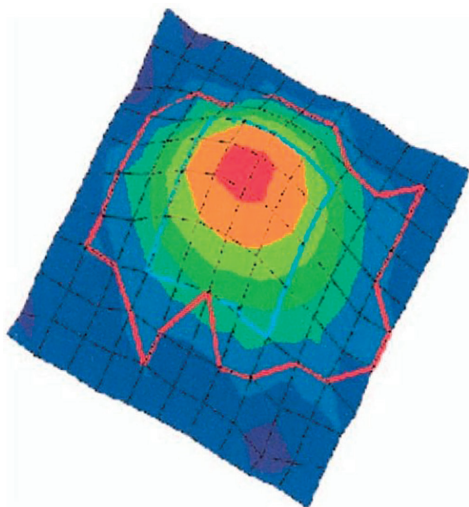


Рис. 1.15. Нейтронные отображающие пластины

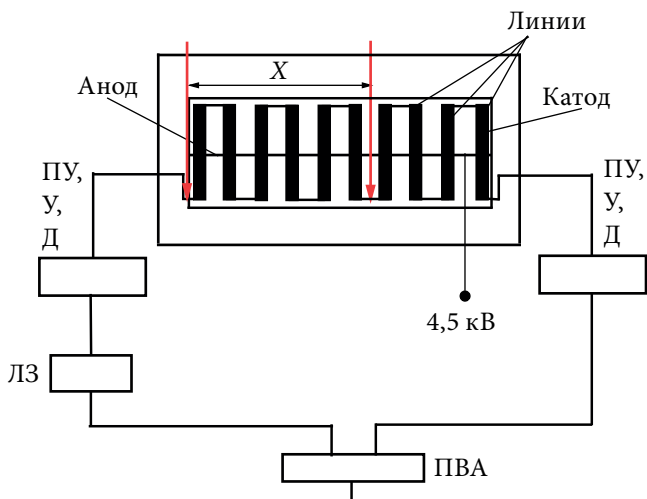


Рис. 1.16. Схема позиционно-чувствительного детектора с линией задержки:

ПУ, У, Д — предусилитель, усилитель и дискриминатор;
 ЛЗ — линия задержки; ПВА — преобразователь «время — амплитуда»;
 X — координата нейтронного импульса

заполнен смесью газов, содержащей ^3He в качестве детектирующего газа. При попадании нейтрона в детектор возникает заряд, который движется в межэлектродном пространстве, достигая анодных нитей. Поскольку емкость системы «анод — корпус» ПЧД значительно меньше емкости системы «анод — катод», на катодных нитях возникает сравнительно большой скачок потенциала. Для катодных линий заряд пропорционален углу, под которым нить видна из точки сбора заряда на аноде. Сигналы с нитей, параллельных анодным, будут иметь форму, аналогичную сигналам с анода, с четким максимумом энергии при 0,76 МэВ. Сигнал с катодных линий, перпендикулярных анодным, не будет иметь максимума, но интенсивность сигнала будет сильно зависеть от координаты места регистрации заряда на анодной линии. Затем с помощью электроники находят вертикальные и горизонтальные катоды, ближайšie к месту регистрации нейтрона, и, таким образом, определяются координаты места регистрации нейтрона.

Система записи данных должна обеспечить фиксацию полученной в эксперименте информации в формате, удобном для применения различных расчетных программ. Например, когда получаемый с помощью отображающих пластин фотографический снимок нужно перевести в цифровой формат для последующих расчетов.

1.9. Классификация нейтронных установок

Экспериментальные установки для нейтронных исследований делятся, согласно общепринятой классификации, на пять типов: дифрактометр для упругого брэгговского и упругого диффузного рассеяния, спектрометр для малоуглового рассеяния, рефлектометры, спектрометр для неупругого рассеяния и другие приборы. Последние включают в себя все, что не входит в предыдущие четыре категории.

Среди дифрактометров для упругого брэгговского и упругого диффузного рассеяния дифрактометры для порошковой дифракции являются сравнительно простыми установками. При определении

кристаллической структуры с помощью дифракции нейтронов не нужно измерять переданную энергию ($\hbar\omega = 0$), и, следовательно, интенсивность рассеяния зависит только от вектора рассеяния \mathbf{Q} .

Для структурных исследований поликристаллических образцов имеются два принципиально разных способа: метод углового рассеяния (ADP) и энерго-дисперсионный метод (EDP), которые используются в стационарных и импульсных нейтронных источниках соответственно.

В ADP на исследуемый образец падает монохроматический пучок нейтронов. Для каждого межплоскостного расстояния d_{hkl} имеется брэгговский угол Θ_{hkl} , который приводит к упругому сигналу на угле рассеяния $2\Theta_{hkl}$. Вместо перемещения одиночного детектора вокруг образца современные порошковые дифрактометры оснащены набором индивидуальных детекторов и/или ПЧД, чтобы перекрыть одновременно широкую область углов рассеяния.

В случае EDP падающий нейтронный поток импульсный и полихроматический, но угол рассеяния фиксирован. Каждому значению расстояния d_{hkl} соответствует определенное время прилета и, следовательно, длина волны нейтрона. Разрешение ($\Delta t/t$) времяпролетного анализа зависит от волновой структуры импульса, длины пролетной базы и угла рассеяния. Пролетное расстояние составляет обычно 50–100 м и реализует геометрию обратного рассеяния. Если нейтронный источник обладает короткими импульсами, и ширина импульса обратно пропорциональна скорости нейтрона, то в этом случае будет достигнуто практически постоянное разрешение во всем дифракционном интервале, что является одним из главных преимуществ EDP.

1.10. Монокристалльный дифрактометр

Если для исследования кристаллической структуры используются монокристаллы, то можно получить больше информации по сравнению с порошковой дифракцией, так как в дополнение к амплитуде и структурному фактору можно определить ориентацию векторов обратной решетки τ_{hkl} в пространстве. Чтобы выполнить условие

Брэгга для всех τ_{hkl} , монокристалльные дифрактометры оборудуют специальными гониометрами (гониометр Эйлера), содержащими три независимых оси вращения. В дополнение к оси ω (перпендикулярной к плоскости рассеяния) имеется две оси χ и ϕ , которые перпендикулярны друг другу. Ось χ перпендикулярна оси ω . Вместе с осью вращения детектора (параллельной оси ω) эта механическая конструкция называется четырехкружным гониометром, а установка — четырехкружным дифрактометром.

Помимо четырехкружного дифрактометра, имеется второй тип монокристалльной установки — Лауэ-дифрактометр. Монокристалл монтируется в фиксированной позиции, а отраженные нейтроны регистрируются отображающей пластиной, размещенной вокруг образца. Если падающий нейтронный пучок параллелен высокосимметричному направлению кристалла, то картина Лауэ также имеет высокую симметрию. В качестве примера на рис. 1.17 показана лауэграмма монокристалла LiNiPO_4 . Отметим, что дальнейший анализ лауэграмм возможен, например, с помощью программы *OrientExpress* в открытом для пользователей доступе [7].

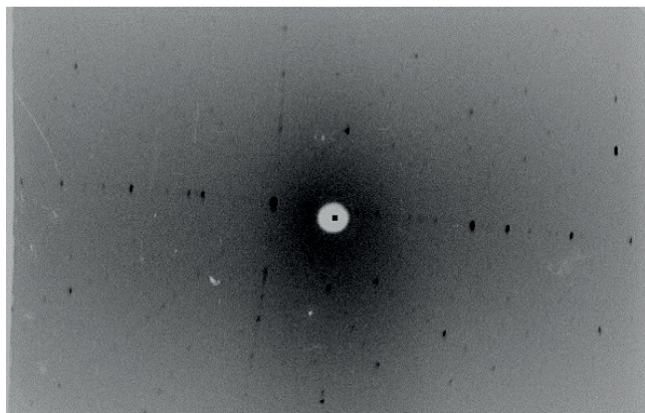


Рис. 1.17. Лауэграмма монокристалла LiNiPO_4

1.11. Порошковый дифрактометр HRPT в Институте Пауля Шеррера

В 1997 г. в Швейцарии начал работать стационарный испарительный источник нейтронов (SINQ) на базе изохронного циклотрона Института Пауля Шеррера (г. Филлиген, Швейцария) с током протонов 1,5 мА при энергии 600 МэВ. Источник нейтронов SINQ имеет поток нейтронов $1 \cdot 10^{14}$ н/см² · с, что соответствует большинству современных стационарных реакторов [8, с. 1334]. Работу этого источника коротко можно описать следующим образом. Три ускорителя разгоняют протонный пучок до энергии 590 МэВ (около 80 % от скорости света). Протонный пучок падает на мишень (свинец). В результате столкновений протона с ядрами мишени производится от 10 до 20 нейтронов. Мишень находится в баке с тяжелой водой, соударения нейтронов с ее ядрами позволяют получить тепловые нейтроны. Холодные нейтроны получаются в результате соударений с ядрами водорода в холодном источнике.

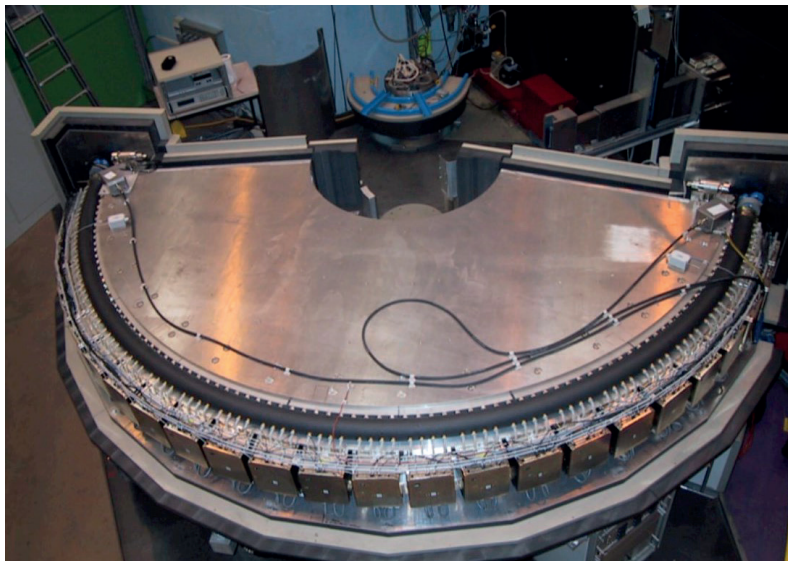


Рис. 1.18. Порошковый многодетекторный дифрактометр HRPT с постоянной длиной волны. Испарительный источник SINQ (г. Филлиген, Швейцария). Фото

На рис. 1.18 дана фотография порошкового многодетекторного дифрактометра высокого разрешения HRPT, установленного на источнике SINQ [9]. Длина волны падающих нейтронов выбира-

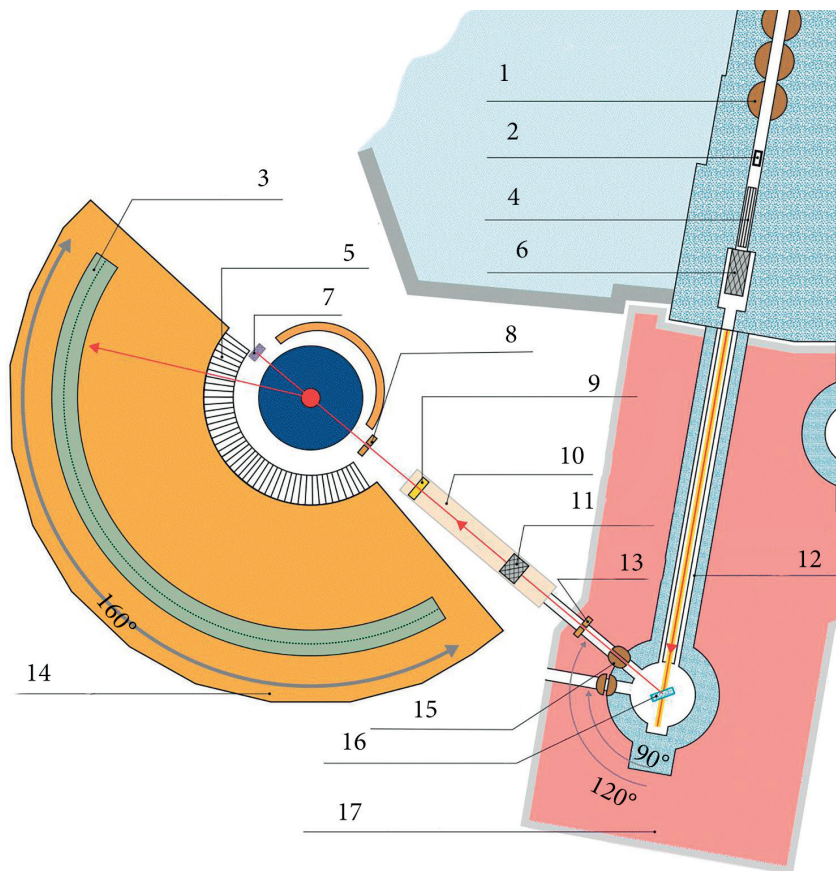


Рис. 1.19. Схема HRPT на SINQ:

- 1 — шиббер; 2 — делитель пучка; 3 — ^3He мультidetектор; 4 — коллиматоры a_1 ;
 5 — колебательный радиальный коллиматор; 6 — Si-фильтр с охлаждением азотом;
 7 — ограничитель пучка; 8 — вертикальные и горизонтальные щели; 9 — монитор нейтронного пучка;
 10 — монохроматическое экранирование пучка; 11 — газобаллонный фильтр (опция); 12 — вакуумированная лучевая трубка;
 13 — регулируемая щель; 14 — экран детектора; 15 — тепловой затвор; 16 — Ge-монокристалл;
 17 — экран монохроматора

ется с помощью вертикально фокусированного Ge-монокроматора, то есть $\lambda = 2d_{hkl} \sin(\Theta/2)$. Рассеянные нейтроны регистрируются ПЧД с 1600 нитями, распределенными в угловом интервале 160° . Наличие такого ПЧД повышает светосилу дифрактометра в десятки раз.

Схематическое изображение этого дифрактометра показано на рис. 1.19. Для достижения высокого углового разрешения применяется большой угол монокроматора. Это позволяет избежать существенного перекрытия соседних брэгговских рефлексов даже на больших углах рассеяния.

1.12. Времяпролетный дифрактометр

Так как нейтроны, используемые в нейтронографическом эксперименте, имеют скорости лишь от нескольких сотен до нескольких тысяч м/с, то их энергия (длина волны) может быть довольно легко определена измерением времени пролета (t) и расстоянием (L) (рис. 1.20). Нейтроны регистрируются благодаря ядерным реакциям, следовательно, они могут быть зарегистрированы только один раз. Это означает, что их стартовое время должно быть связано с импульсом нейтронного пучка. Это также означает, что или волновой

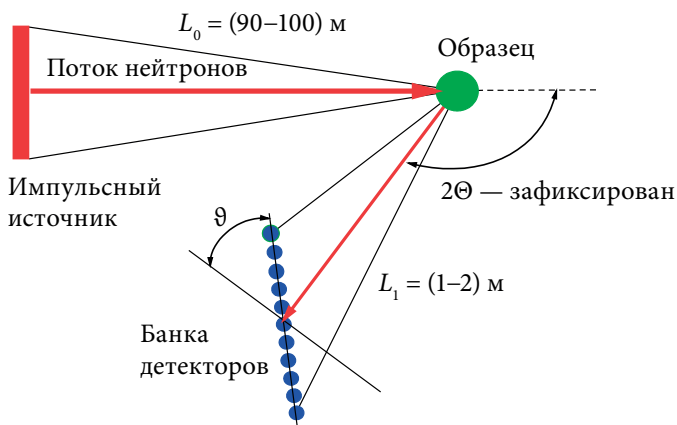


Рис. 1.20. Принципиальная схема времяпролетного дифрактометра

вектор падающего пучка k , или вектор рассеянных нейтронов k' может быть измерен времяпролетной техникой. В зависимости от того, измеряется k' или k , способ называется, соответственно, прямой или инвертированный времяпролетный метод.

Времяпролетные дифрактометры обычно оборудованы большими банками детекторов, перекрывающих углы рассеяния в диапазоне $0 \leq 2\Theta \leq \pi$. Интенсивности, собираемые на детекторах, представляют сырые данные в форме $I(2\Theta, t)$, поэтому необходимо преобразование к закону рассеяния $S(Q, \omega)$.

На рис. 1.21 приведена схема времяпролетного нейтронного дифрактометра для измерения в реальном времени (ДРВ), установленного в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) (г. Дубна, Россия). Эксперимент на дифрактометре ДРВ можно проводить на моно- и поликристаллических образцах в диапазоне температур (10–350) К. Нейтронный поток на образце составляет $\sim 1 \cdot 10^7$ н/см²/с [10].

Отметим, что в ОИЯИ организован международный пользовательский центр, в котором можно проводить совместные нейтронографические исследования. Для проведения эксперимента

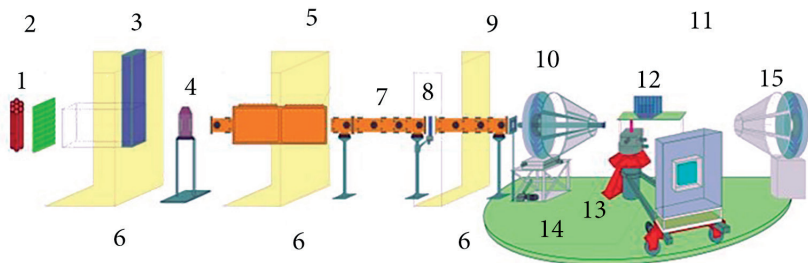


Рис. 1.21. Схема времяпролетного нейтронного дифрактометра ДРВ (дифракция в реальном времени), установленного в ОИЯИ (г. Дубна, Россия):

- 1 — зона реактора; 2 — замедлитель; 3 — затвор нейтронного пучка (шибер);
- 4 — прерыватель; 5 — сплиттер; 6 — биологическая защита; 7 — зеркальный нейтронный вод; 8 — заслонка; 9 — формирующие диафрагмы; 10 — 8-кольцевой детектор обратного рассеяния; 11 — ПЧД; 12 — 3 набора ^3He счетчиков;
- 13 — гониометр и место образца; 14 — подвижное плечо ПЧД;
- 15 — кольцевой детектор малоуглового рассеяния

нужно получить положительное решение экспертной комиссии на предлагаемое исследование (*proposal*) [11]. Также на основе системы заявок [12] в России успешно функционирует Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований на базе реактора ИР-8 (интенсивность потока тепловых нейтронов на выходе из горизонтального экспериментального канала составляет от $1,385 \cdot 10^4$ до $3,6 \cdot 10^6$ н/см² · с [13]).

Кроме того, на базе НИЦ «Курчатовский институт» в ближайшем будущем ожидается запуск новых нейтронных установок в составе реакторного комплекса ПИК (г. Гатчина, Россия) [14].

2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. УПРУГОЕ ЯДЕРНОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Во второй главе приводятся сведения о кристаллической решетке, элементах, операциях и группах симметрии; даны основные соотношения, используемые при описании ядерного рассеяния нейтронов, необходимые для анализа данных нейтронографического эксперимента и уточнения параметров кристаллической структуры.

2.1. Кристаллическая решетка и элементарная ячейка

Периодическая структура идеального кристалла легче всего описывается решеткой. В решетке все элементарные параллелепипеды, то есть элементарные ячейки, равны по своей форме и содержанию. Если известно распределение атомов в одной элементарной ячейке, структуру всего кристалла, независимо от его физического размера, можно восстановить распространением этой элементарной ячейки в одном, двух или трех направлениях. Если не вводить понятие решетки, то потребовалось бы описать местоположение каждого атома в кристалле. Например, в случае кубика железа со стороной 1 мкм нужно было бы $2,5 \cdot 10^{11}$ чисел, чтобы полностью описать структуру кристалла. Пример двухмерной решетки приведен на рис. 2.1.

Каждая ячейка, одна из которых заштрихована, представляет собой параллелограмм, очерченный сплошными линиями. Каждая элементарная ячейка содержит одну гипотетическую молекулу, которая состоит из трех атомов. Структура этой молекулы, включая длины и угол связи, остается идентичной на протяжении всей ре-

шетки. Сама решетка, включая форму элементарной ячейки, может быть выбрана бесконечным числом способов.

Форма элементарной ячейки. Чтобы полностью описать трехмерную решетку или элементарную ячейку, требуется всего три некопланарных вектора. Эти векторы (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) совпадают с тремя независимыми ребрами элементарного параллелепипеда, как показано на рис. 2.2.

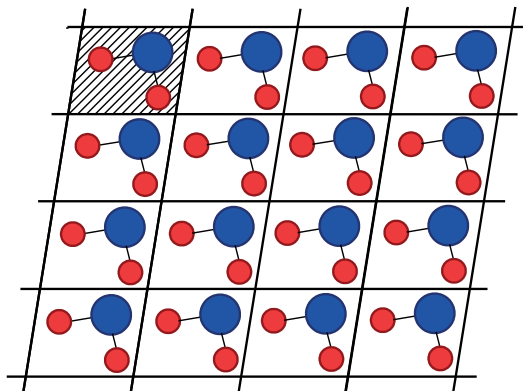


Рис. 2.1. Пример двухмерной решетки и ее элементарной ячейки (заштрихованная область)

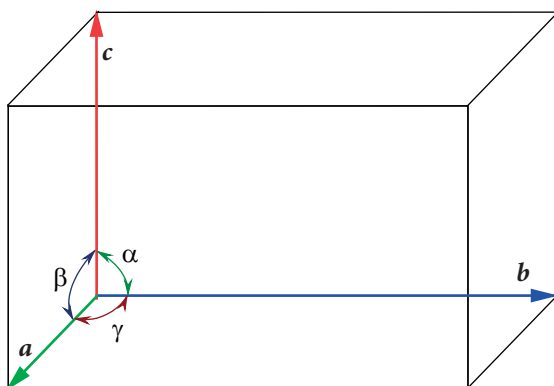


Рис. 2.2. Трехмерная элементарная ячейка

Следовательно, любая точка в трехмерной решетке может быть описана вектором \mathbf{q} , определенным в (2.1), где u , v и w — целые числа:

$$\mathbf{q} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}. \quad (2.1)$$

Три базисных вектора (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) и все производные от них векторы (\mathbf{q}) представляют трансляции в решетке. Они транслируют элементарную ячейку, включая каждый атом, расположенный внутри элементарной ячейки, в трех измерениях, заполняя таким образом все пространство кристалла. Точка с $u = v = w = 0$ принимается за начало координат; положительные и отрицательные значения u , v и w определяют, соответственно, положительное и отрицательное направления. Поскольку решетка бесконечна, любая точка в решетке может быть выбрана в качестве начала координат.

Вместо трех некомпланарных векторов элементарная ячейка может быть полностью описана шестью скалярными величинами, которые называются размерами элементарной ячейки, или параметрами решетки: a , b , c , α , β , γ (см. также рис. 2.2).

Первые три параметра (a , b и c) представляют собой длины ребер элементарной ячейки, последние три параметра (α , β и γ) — углы между базисными векторами. Приняты названия: α — угол между \mathbf{b} и \mathbf{c} , β — угол между \mathbf{a} и \mathbf{c} , а γ — угол между \mathbf{a} и \mathbf{b} . Длины ребер элементарной ячейки обычно указываются в ангстремах — [Å], где $1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, или в нанометрах [нм], $1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, или в пикометрах [пм], $1 \text{ пм} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}$. Углы между базисными векторами измеряются в градусах — [°]. Чтобы отличать базисные векторы (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) от длин ребер элементарной ячейки (a , b , c), первые обозначаются вектором — выделяются жирным шрифтом и курсивом или стрелками сверху и курсивом, а вторые — только курсивом и без стрелок сверху.

Кристаллографическая плоскость — это геометрическая концепция, введенная для иллюстрации дифракции на идеальных кристаллических решетках, так как алгебраические выражения, которые описывают процесс дифракции, трудно визуализировать. В реальных кристаллах не существует «настоящих» кристаллографических плоскостей. Независимо от того, упоминается ли кристаллографическая плоскость в единственном или во множественном

числе, всегда имеется в виду серия, состоящая из бесконечного числа плоскостей.

Семейство кристаллографических плоскостей определяется как набор плоскостей, которые пересекают все точки решетки. Все плоскости одного семейства параллельны друг другу и равноудалены. Расстояние между соседними плоскостями называется межплоскостным расстоянием, или d -расстоянием. Семейство кристаллографических плоскостей полностью описывается с помощью трех целочисленных индексов h , k и l , которые называются кристаллографическими, или индексами Миллера. Они указываются в круглых скобках: (hkl) .

Индексы Миллера показывают, что плоскости, которые принадлежат одному семейству (hkl) , делят векторы решетки (ребра элементарной ячейки) a , b и c на h , k и l равные части соответственно. Когда плоскости параллельны кристаллографической оси, соответствующий индекс Миллера равен нулю. На рис. 2.3 набор плоскостей параллелен оси a и c , следовательно, $h = l = 0$.

Очевидно, что межплоскостное расстояние $d_{(020)}$ равно половине расстояния $d_{(010)}$, а семейство кристаллографических плоскостей (020) можно рассматривать как второй порядок семейства (010) . Для решетки, в которой все углы равны 90° , справедливо соотношение

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}. \quad (2.2)$$

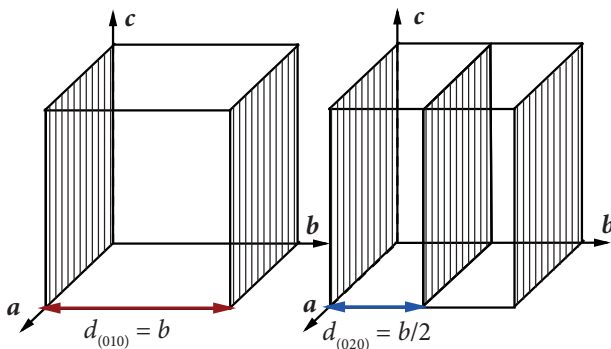


Рис. 2.3. Семейство плоскостей (010) и (020)

Когда угол $\gamma = 120^\circ$, то вводят четвертый индекс, который равен $i = -(h + k)$. Это означает, что в дополнение к элементарной ячейке, основанной на векторах \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} , возможны две другие элементарные ячейки: на основе векторов \mathbf{a} , $-(\mathbf{a} + \mathbf{b})$, \mathbf{c} , а также $-(\mathbf{a} + \mathbf{b})$, \mathbf{b} , \mathbf{c} .

Кристаллографические направления. Направления в кристаллической решетке описываются с помощью линий, проходящих через начало координат в решетке, и параллельны интересующему направлению. Так как решетка бесконечна, линия, проведенная в любом направлении из ее начала, пройдет через бесконечное число точек решетки. Например, линия, проходящая через начало координат и параллельная пространственной диагонали элементарной ячейки, проходит и через точки: $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$; $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$; $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$; 000; 111; 222; 333. Таким образом, кристаллографическое направление обозначается указанием координат первой точки, отличной от начала координат. Кристаллографическое направление записывается в квадратных скобках: $[uvw]$.

Обратная решетка. Пусть \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} — единичные трансляции в трехмерной решетке (называемой прямой решеткой), как показано для примера на рис. 2.2. Обратной к прямой решетке называется решетка, определяемая тремя единичными трансляциями \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* , которые одновременно удовлетворяют следующим двум условиям:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0, \quad (2.3)$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1. \quad (2.4)$$

Произведения в (2.3) и (2.4) являются скалярными. Используя векторное произведение, можно получить следующие формулы для расчета единичных трансляций в обратной решетке:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}; \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}; \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V}. \quad (2.5)$$

Обратные соотношения также верны:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*}{V^*}; \quad \mathbf{b} = \frac{\mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^*}{V^*}; \quad \mathbf{c} = \frac{\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*}{V^*}. \quad (2.6)$$

В соотношениях (2.5) и (2.6) скалярные величины V и V^* — объемы прямой и обратной элементарных ячеек. В терминах межплоскостных расстояний d^* — перпендикуляр к соответствующим кристаллографическим плоскостям, а его длина обратно пропорциональна d :

$$d_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (2.7)$$

Важное следствие соотношения (2.7): набор плоскостей, который содержит неограниченное число кристаллографических плоскостей в прямом пространстве, представлен одним вектором или точкой на конце вектора в обратном пространстве. Когда углы α , β и γ равны 90° , то соотношения между размерами прямой и обратной ячеек упрощаются: $\mathbf{a}^* = 1/\mathbf{a}$; $\mathbf{b}^* = 1/\mathbf{b}$; $\mathbf{c}^* = 1/\mathbf{c}$. На рис. 2.4 показано соотношение между прямой и обратной решетками.

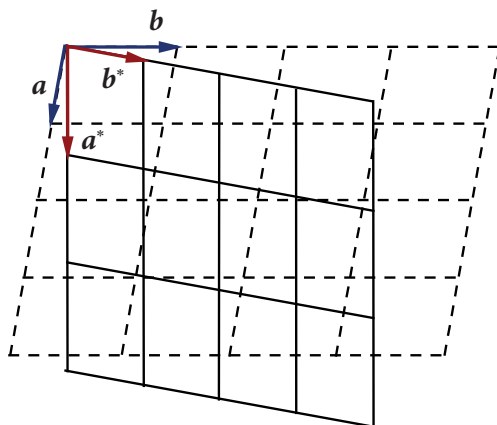


Рис. 2.4. Взаимное расположение базисных векторов и узлов прямой и обратной решетки в координационной плоскости ab при $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$ и $a \neq b \neq c$

2.2. Элементы симметрии. Пространственные группы

В дополнение к простым трансляциям, которые важны для понимания концепции решетки, другие типы симметрии возможны, и они действительно имеют место в большинстве реальных кристаллических структур. Мы рассмотрим вначале элементарную ячейку.

Содержание элементарной ячейки. Лауэ-класс. Излучение и частицы, то есть рентгеновские лучи, нейтроны и электроны, взаимодействуют с кристаллом таким образом, что результирующая дифракционная картина всегда является центросимметричной независимо оттого, присутствует ли центр инверсии в кристалле или нет. Это приводит к классификации кристаллографических точечных групп, называемых к л а с с а м и Л а у э. Лауэ-класс определяет симметрию дифракционной картины, создаваемой монокристаллом. Классы Лауэ, а не кристаллографические точечные группы, различимы из дифракционных данных. Все классы Лауэ (всего 11) можно распознать по данным трехмерной дифракции при исследовании монокристаллов. Порошковая дифракция одномерная, что приводит к шести идентифицируемым «порошковым» классам Лауэ (табл. 2.1).

Элементарная ячейка может быть выбрана различными способами. На рис. 2.5 показаны пять вариантов элементарной ячейки, которые имеют одинаковую симметрию (ось симметрии второго порядка, которая перпендикулярна плоскости рис. 2.5 и проходит через центр каждой ячейки), но они имеют разную форму и площадь (в трехмерном случае — объем). Отметим, что три верхние ячейки не содержат точек внутри себя, тогда как две нижние ячейки содержат дополнительные точки в середине. Оптимальным выбором элементарной ячейки считается выполнение следующих трех критериев:

- элементарная ячейка должна содержать все элементы симметрии пространственной группы;
- количество прямых углов должно быть максимальным;
- выбранный объем элементарной ячейки должен быть минимальным.

Таблица 2.1

Типы кристаллических решеток и соответствующие им классы Лауэ

Кристаллическая система, параметры элементарной ячейки	Лауэ- ский класс	Порошко- вый класс Лауэ	Точечные группы
Триклинная: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1
Моноклинная: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$2/m$	$2/m$	$2; m; 2/m$
Орторомбическая: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm	mmm	$222; mm2; mmm$
Тетрагональная: $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/m;$ $4/mmm$	$4/mmm;$ $4/mmm$	$4; \bar{4}; 4/m; 422;$ $4mm; \bar{4}m2;$ $4/mmm$
Тригональная: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{3}; \bar{3}m$	$6/mmm;$ $6/mmm$	$3; \bar{3}; 32; 3m; \bar{3}m$
Гексагональная: $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	$6/m;$ $6/mmm$	$6/mmm;$ $6/mmm$	$6; \bar{6}; 6/m; 622;$ $6mm; \bar{6}m2;$ $6/mmm$
Кубическая: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m\bar{3}; m\bar{3}m$	$m\bar{3}m; m\bar{3}m$	$23; m\bar{3}; 432; \bar{4}3m;$ $m\bar{3}m$

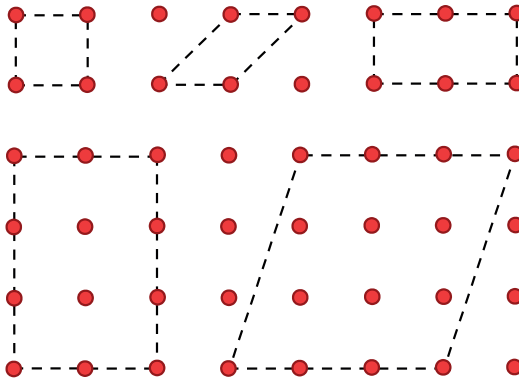


Рис. 2.5. Варианты выбора элементарной ячейки для двухмерной решетки

Элементарная ячейка может содержать оси вращения первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Ось вращения первого порядка поворачивает объект на 360° , то есть конвертирует его в исходное состояние. Ось вращения второго порядка поворачивает объект на 180° и приводит к двум симметрично одинаковым объектам. Ось вращения третьего порядка приводит к трем симметрично эквивалентным объектам при вращении вокруг оси на 0 (360°), 120° и 240° . Инверсионная ось третьего порядка производит шесть симметрично эквивалентных объектов. Операция симметрии $\bar{3}$ идентична операциям 3 и $\bar{1}$. Ось вращения четвертого порядка приводит к четырем симметрично эквивалентным осям на 0 (360°), 90° , 180° и 270° . Инверсионная ось четвертого порядка производит четыре симметрично эквивалентных объекта. Ось симметрии шестого порядка приводит к шести симметрично эквивалентным объектам 0 (360°), 60° , 120° , 180° , 240° и 300° . Инверсионная ось шестого порядка производит также шесть симметрично эквивалентных объектов.

Бесконечные элементы симметрии. Кристаллографические пространственные группы. Комбинация зеркальной плоскости с соответствующими трансляциями, которые всегда параллельны этой плоскости, приводит к пяти возможным плоскостям скольжения. Возможны смещения на $\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{4}$ длины базисного вектора, параллельно которому происходит смещение. Каждая из плоскостей скольжения производит неограниченное число объектов, симметрично эквивалентных исходному объекту. Можно выделить три типа плоскостей скольжения.

Плоскости скольжения a , b и c , которые после отражения в плоскости транслируют объект на половину длины базисного вектора a , b и c . Плоскость скольжения n после отражения в плоскости транслирует объект на $\frac{1}{2}$ длины диагонали между двумя базисными векторами, лежащими в плоскости, параллельной n . Плоскость скольжения d после отражения в плоскости транслирует объект на $\frac{1}{4}$ длины диагонали между двумя базисными векторами, лежащими в плоскости, параллельной d .

Винтовые оси выполняют вращение одновременно с трансляцией вдоль оси вращения. Другими словами, вращение происходит вокруг оси, а трансляция — параллельно оси. Кристаллогра-

фические винтовые оси включают только оси второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Трансляции вдоль оси ограничены и определяются соотношением $t = k/N$, где N — порядок оси, k — целые числа между единицей и $(N - 1)$. Винтовые оси обозначаются как N_p , где l — длина трансляции. Отметим, что бесконечные элементы симметрии взаимодействуют друг с другом и приводят к новым элементам симметрии, причем даже к конечным элементам.

Кристаллографические пространственные группы. Имеется 230 пространственных групп. Они сгруппированы в семь кристаллических систем и 32 кристаллографические точечные группы.

Соотношения между точечными и пространственными группами. Символы международной кристаллографической пространственной группы начинаются с заглавной буквы. Обозначение решетки Браве: P , A , B , C , I , F или R , такие, что P — примитивная ячейка; A , B и C — ячейка с центрированными гранями A , B и C соответственно; I — объемно-центрированная ячейка; F — гранецентрированная ячейка.

Как пример описания пространственной группы рассмотрим группу C_{2v} : C — ячейка с центрированной гранью C соответственно; $2v$ — две зеркальные плоскости; 2 — ось симметрии второго порядка; название кристаллической системы — орторомбическая; номер группы симметрии — 35.

Кристаллографическая позиция называется позицией общего типа, если исходная точка не лежит ни на одном конечном элементе симметрии. Если точка находится на каком-нибудь конечном элементе симметрии, то это позиция частного типа.

Алгебраическое представление вращательных элементов симметрии и трансляции. Повороты можно выразить с помощью матриц вращения:

$$X = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = X', \quad (2.8)$$

или в сокращенном виде $X' = R \times X$.

Матрицы поворота приведены, например, в [15]. При этом 48 матриц кубической сингонии используются для описания элементов симметрии триклинной, моноклинной, орторомбической, тетрагональной и кубической структур, и 24 матрицы гексагональной сингонии — для описания симметрии ромбоэдрической и гексагональной структур. Добавим к (2.8) трансляции, тогда получаем:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{X}', \quad (2.9)$$

или в сокращенном виде: $\mathbf{R} \times \mathbf{X} + \mathbf{T} = \mathbf{X}'$.

2.3. Рассеяние нейтронов на одиночном ядре

Рассматривая рассеяние нейтронов на одиночном ядре, ограничимся следующими условиями:

- длина волны падающих на ядро нейтронов много больше, чем радиус действия ядерных сил;
- энергия нейтрона не изменяется при рассеянии (то есть возникает упругое рассеяние);
- поглощение нейтронов мало.

Рис. 2.6 иллюстрирует рассматриваемый процесс рассеяния нейтронов на одиночном ядре. Плоская нейтронная волна падает на ядро $\Psi_{in} = e^{ik_0 r}/V^{0,5}$, после взаимодействия с ядром волна становится сферической: $\Psi_{out} = -be^{ik_0 r}/rV^{0,5}$.

Поток рассеянных нейтронов будет равен $\Phi_{out} = v_0 \Psi_{out}^* \Psi_{out} = |b|^2 V_0 / r^2 V$. Тогда число нейтронов, прошедших через элемент поверхности сферы $S = r^2 d\Omega$, равно $dI_{out} = \Phi_{out}(r) r^2 d\Omega$. Дифференциальное сечение рассеяния, то есть вероятность нейтрона быть рассеянным в направлении \mathbf{r} в элемент телесного угла $d\Omega$, равна $d\sigma/d\Omega = dI_{out}/\Phi_{in} d\Omega = |b|^2$. Полное сечение рассеяния будет равно $\sigma = \int d\sigma/d\Omega = 4\pi |b|^2$. Как дифференциальное, так и полное сечение рассеяния нейтрона не зависят от угла рассеяния, то есть они являются изотропными.

Рассмотрим случай рассеяния нейтронов на системе ядер [16]. При исследовании рассеяния медленных нейтронов в веществе в условиях, далеких от резонансного захвата их атомными ядрами, обычно исходят из борновского приближения, соответствующего первому порядку теории возмущений. Это приближение эквивалентно предположению, что падающая волна существенно не искажается рассеивающим потенциалом. Кроме того, будем считать, что нет интерференции между падающей и рассеянной волнами. Все элементарные ячейки одинаковы, то есть дефекты отсутствуют. Рассеянная один раз волна выходит из кристалла, то есть рассеяние является однократным. Эти ограничения лежат в основе кинематической теории рассеяния. Таких упрощений нет в динамической теории рассеяния. В данном пособии динамическая теория не рассматривается.

Пусть падающий пучок нейтронов характеризуется волновым вектором \mathbf{k}_p , а поток Φ [н · см⁻² · с⁻¹] рассеивается образом в элемент пространственного угла $d\Omega = \sin\Theta d\Theta d\Phi$. Тогда число нейтронов, рассеянных в секунду в элемент пространственного угла $d\Omega$ с волновым вектором \mathbf{k}_p , определяется из соотношения:

$$I \text{ [н} \cdot \text{с}^{-1}] = \Phi (d\sigma/d\Omega) d\Omega, \quad (2.10)$$

где $d\sigma/d\Omega$ — дифференциальное сечение рассеяния с размерностью площади.

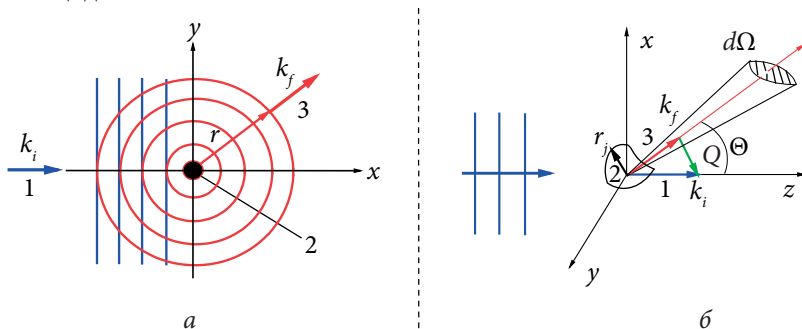


Рис. 2.6. Рассеяние плоской нейтронной волны:

- а* — одиночным центром: 1 — падающая плоская волна $e^{ik_x x}$;
 2 — центр рассеяния при $r=0$; 3 — рассеянная сферическая волна $-be^{ikr}/r$;
б — на системе центров: 1 — падающие нейтроны; 2 — образец;
 3 — рассеянные нейтроны

Предположим, что детектор измеряет также энергию рассеянных частиц, тогда будет определяться следующее дифференциальное сечение рассеяния:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}. \quad (2.11)$$

Оно определяет число нейтронов, рассеянных в элемент угла $d\Omega$ и имеющих энергию в интервале от E_f до $E_f + dE_f$. Полное сечение получается интегрированием:

$$\sigma = \int d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \int d\Omega \int dE_f \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right). \quad (2.12)$$

Учитывая закон сохранения момента и энергии, для энергии $\hbar Q$, переданной образцу, получаем:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f, \quad (2.13)$$

$$|Q| = \sqrt{k_i^2 - k_f^2 - 2k_i k_f \cos \Theta}, \quad (2.14)$$

$$\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}_i^2 - \mathbf{k}_f^2), \quad (2.15)$$

где \mathbf{Q} — это вектор рассеяния. В случае упругого рассеяния ($E_i = E_f$, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$) получают данные о позициях атомов или размере и распределении неоднородностей в образце. Неупругое рассеяние ($|\mathbf{k}_i| \neq |\mathbf{k}_f|$) позволяет получить информацию о временной и частотной зависимости свойств образца. Если $E_i > E_f$, то нейтроны передают энергию образцу (процесс Стокса), и наоборот (процесс анти-Стокса), производя или аннигилируя возбуждение. Вектор рассеяния \mathbf{Q} обычно раскладывается на $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}$, где вектор обратной решетки $\boldsymbol{\tau}$ отражает периодичность решетки, а \mathbf{q} — волновой вектор возбуждения.

Базовое выражение для дифференциального сечения рассеяния может быть получено на основе золотого правила Ферми, эквивалентного первому борновскому приближению [16]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda_i} p_{\lambda_i} \sum_{\lambda_f} \left| \langle k_f, \lambda_f | \tilde{U} | k_i, \lambda_i \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega), \quad (2.16)$$

где λ_i и λ_f означают начальное и конечное состояние образца. Усреднение по начальным состояниям выполняется на базисе $|\lambda_i\rangle$, занятых с вероятностью p_{λ_i} , и суммирование по конечным состояниям выполняется с помощью суммирования по индексу λ_f . Выражение (2.16) справедливо лишь, если рассеивающая система остается в тепловом равновесии во время процесса рассеяния. Следовательно, $p_{\lambda_i} = \exp(-E_{\lambda_i} / k_B T) / Z$, где Z — функция распределения. \tilde{U} — оператор взаимодействия между образцом и нейтронами, он может быть записан

$$\tilde{U} = \sum_j V_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)), \quad (2.17)$$

где \mathbf{r} — позиция рассеивающих центров в образце. Используя (плоские) волновые функции для нейтронов $|\mathbf{k}_i\rangle = \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})$ и $|\mathbf{k}_f\rangle = \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r})$, получаем:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_f, \lambda_f | \tilde{U} | \mathbf{k}_i, \lambda_i \rangle &= \langle f | \tilde{U} | i \rangle = \langle \lambda_f | \left| \int \sum_j e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} V_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right| \lambda_i \rangle = \\ &= \sum_j \langle \lambda_f | \left| \int e^{-i\mathbf{k}_f \cdot (\mathbf{x}_j + \mathbf{r}_j)} V_j(\mathbf{x}_j) e^{-i\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{x}_j + \mathbf{r}_j)} d\mathbf{r} \right| \lambda_i \rangle, \end{aligned} \quad (2.18)$$

где $\mathbf{x}_j = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$. Согласно (2.13), $\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f = \mathbf{Q}$. Следовательно,

$$\langle f | \tilde{U} | i \rangle = \sum_j \langle \lambda_f | \left| \int e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}_j} V_j(\mathbf{x}_j) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} d\mathbf{x}_j \right| \lambda_i \rangle = \sum_j V_j(\mathbf{Q}) \langle \lambda_f | e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} | \lambda_i \rangle, \quad (2.19)$$

где

$$V_j(\mathbf{Q}) = \int V_j(\mathbf{x}_j) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j. \quad (2.20)$$

Фурье-преобразование потенциала взаимодействия. Рассмотрим упругое ($|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$) рассеяние нейтронов на ядре в позиции $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}$. Так как ядерное рассеяние ограничено очень коротким радиусом действия, его можно представить как в [16]:

$$V_j(\mathbf{r}_j) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \Leftrightarrow V(\mathbf{Q}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.21)$$

для реальных b . Если вставить этот результат в выражение для дифференциального сечения рассеяния (2.16), то получим:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= \sum_{\lambda_i} p_{\lambda_i} \sum_{\lambda_f} \left| \langle \lambda_f | b e^{iQr} | \lambda_i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega) = \\ &= b^2 \sum_{\lambda} p_{\lambda} \langle \lambda | \lambda \rangle^2 \delta(\hbar\omega) = b^2 \delta(\hbar\omega).\end{aligned}\quad (2.22)$$

Следовательно,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \Leftrightarrow \sigma = 4\pi b^2. \quad (2.23)$$

Этот результат имеет интуитивное объяснение: длина рассеяния b соответствует амплитуде волновой функции рассеянных нейтронов:

$$\Psi_{sc} = \frac{b}{r} \exp(ikr), \quad (2.24)$$

где на ядро падает плоская нейтронная волна $\Psi_i = \exp(ik_i z)$, b^2 означает площадь, на которой происходит акт рассеяния. Величина b на три порядка меньше, чем радиус Бора ($5,3 \cdot 10^{-9}$ см). Следовательно, рассеяние нейтронов ядром является изотропным рассеянием.

Рассмотрим сечение рассеяния (2.16) для системы ядер в позиции \mathbf{r}_j . Согласно (2.21), можно подставить $\tilde{U} = 2\pi\hbar^2 / m \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t))$ в (2.19), тогда получаем [16]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda_i} p_{\lambda_i} \sum_{\lambda_f} \left| \langle \lambda_f | \sum_j b_j e^{iQr_j} | \lambda_i \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega). \quad (2.25)$$

Чтобы получить физически более ясную форму соотношения (2.25), заменим δ -функцию на интеграл:

$$\delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f})t/\hbar} e^{-i\omega t} dt. \quad (2.26)$$

Проведя некоторые вычисления и используя условие $\sum |\lambda_j\rangle\langle\lambda_j| = 1$, получаем [16], что сечение рассеяния может быть выражено следующим соотношением:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= \frac{1}{2\pi\hbar} \cdot \frac{k_f}{k_i} \sum_{jj'} b_j b_{j'} \int e^{-i\omega t} dt \sum_{\lambda} p_{\lambda} \langle \lambda | e^{-iQr'_j} e^{iHt/\hbar} e^{iQr_j} e^{-iHt/\hbar} | \lambda \rangle = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \cdot \frac{k_f}{k_i} \sum_{jj'} b_j b_{j'} \int \langle e^{-iQr'_j(0)} e^{iQr_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt,\end{aligned}\quad (2.27)$$

где H — гамильтониан рассеивающей системы, то есть $H|\lambda\rangle = E_{\lambda}|\lambda\rangle$. Соотношение (2.27) имеет следующий физический смысл. Дважды дифференциальное сечение рассеяния пропорционально Фурье-преобразованию вероятности, которая определяет ядро в позиции \mathbf{r}_j в момент времени t , если в момент времени $t = 0$ оно находилось \mathbf{r}'_j . Сечение рассеяния в более удобной форме:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{\sigma}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} N \cdot S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (2.28)$$

где N — число ядер в рассеивающей системе, σ — сечение, выражаемое через $\sum b_j b_{j'}$, $S(\mathbf{Q}, \omega)$ — функция рассеяния:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int G(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{Qr} - \omega t)} d\mathbf{r} dt. \quad (2.29)$$

Видно, что функция $S(\mathbf{Q}, \omega)$ — это Фурье-преобразование парной корреляционной функции:

$$G(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \frac{1}{N} \int \sum_{jj'} e^{-iQr} \langle e^{-iQr'_j(0)} e^{iQr_j(t)} \rangle d\mathbf{Q}. \quad (2.30)$$

При расчетах правой части соотношения (2.30) нужно иметь в виду, что, за исключением момента времени $t = 0$, операторы $e^{-iQr'_j(0)}$ и $e^{iQr_j(t)}$ не коммутируют друг с другом.

Изучение аналитических свойств функции рассеяния показывает [16], что

$$\frac{S(\mathbf{Q}, \omega)}{\langle n+1 \rangle} = \frac{S(-\mathbf{Q}, -\omega)}{\langle n \rangle} \Leftrightarrow S(\mathbf{Q}, \omega) = e^{\hbar\omega/k_B T} S(-\mathbf{Q}, -\omega). \quad (2.31)$$

Это соотношение известно как принцип детального равновесия. Оно выражает физический результат, что вероятность рождения возбуждения пропорциональна $\langle n+1 \rangle$, вероятность поглощения возбуждения пропорциональна $\langle n \rangle$, где

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (2.32)$$

При точных расчетах детальное равновесие должно учитываться.

2.4. Дифракция нейтронов на периодической решетке

Определение кристаллической структуры — одно из самых важных применений рассеяния нейтронов. Будем рассматривать упругое рассеяние нейтронов [16]: в соотношении (2.27) величина $\omega = 0$.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{nuc} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} b_j b_{j'} \int \left\langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j'(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (2.33)$$

Рассмотрим простой случай с постоянными во времени координатами атомов $\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_j(0)$ и равными амплитудами $b_j = b_{j'} = 1$. Тогда получаем:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{nuc} \propto \sum_{jj'} \int \left\langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j'(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j(0)} \right\rangle dt \propto \sum_{jj'} e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_j)}. \quad (2.34)$$

Решеточная сумма $\mathbf{Q}(\mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_j) = 2\pi n$, где n — целое число, если \mathbf{Q} соответствует вектору обратной решетки. Пренебрежение времен-

ной зависимостью приводит к фактору Дебая — Валлера $\exp(-W_j)$ в полном выражении для сечения когерентного рассеяния [17]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{нск}} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}) |F_N(\mathbf{Q})|^2, \quad (2.35)$$

где

$$F_N(\mathbf{Q}) = \sum_j b_j e^{i\mathbf{Q}d_j} e^{-W_j}, \quad (2.36)$$

где $F_N(\mathbf{Q})$ — структурный фактор кристаллической структуры; d_j означает позиции атома j в элементарной ячейке; v_0 — объем элементарной ячейки. Как видно из (2.35), пики упругого рассеяния возникают при $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau}$, что эквивалентно закону Вульфа — Брэгга. Следует иметь в виду, что структура определяется не всегда однозначно из-за потери фазы. Поликристаллический образец представляет собой случайно ориентированные монокристаллические зерна. Следовательно, обратное пространство содержит сферы, центрированные около $(0; 0; 0)$.

Сечение некогерентного рассеяния можно выразить через автокорреляционную функцию $G_a(\mathbf{r}, t)$:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{coh}} = \frac{k_f}{k_i} \sum_i (b_i)^2 S^{\text{inc}}(\mathbf{Q}, E_{k'} - E_k), \quad (2.37)$$

$$S^{\text{inc}}(\mathbf{Q}, E_{k'} - E_k) = \frac{1}{2\pi} \iint d\mathbf{r} dt e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - (E_{k'} - E_k)t)} G_a(\mathbf{r}, t), \quad (2.38)$$

$$G_a(\mathbf{r}, t) = \sum_i \sum_j \int \left\langle \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}_j(0)] \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{R}_i(t)] \right\rangle d\mathbf{r}'. \quad (2.39)$$

Автокорреляционная функция есть вероятность того, что, если в момент времени $t = 0$ атом находился в точке с координатой $\mathbf{R}_i(0)$, то в момент t этот атом будет находиться в точке с координатой $\mathbf{R}_i(t)$. Парная корреляционная функция $G_a(\mathbf{r}, t)$ показывает вероятность того, что, если в момент времени $t = 0$ произвольно выбранный

атом j находился в точке с координатой $R_j(0)$, то в момент времени t другой произвольно выбранный атом будет находиться в точке с координатой $R_j(t)$.

Дифракция нейтронов в кристаллах, имеющих мозаичную структуру, обычно хорошо описывается кинематической теорией, которая основана на использовании борновского приближения, справедливого в случае малости амплитуды рассеянной волны по сравнению с амплитудой падающей волны. Это условие выполняется в силу того, что когерентность волн, рассеянных разными областями образца, нарушается с увеличением расстояния между этими областями в меру влияния кристаллических дефектов. Однако кинематическая теория не описывает картину рассеяния почти совершенными монокристаллами, так как не учитывает существенные в этих случаях процессы многократного рассеяния и сложного интерференционного взаимодействия волн, приводящие к появлению когерентных эффектов динамической теории рассеяния идеальными кристаллами.

В случае совершенных кристаллов рассеянные волны когерентны при сколь угодно большом рассеивающем объеме из-за строгой периодичности в расположении атомов. В результате этого суммарная амплитуда рассеянной волны значительно выше, чем в несовершенном кристалле, и, если толщина кристалла достаточно велика, сравнима с амплитудой падающей волны.

2.5. Кристаллографические и геометрические особенности рассеяния нейтронов

Если исследуемый образец представляет собой поликристалл, то в нейтрон-дифракционном эксперименте применяются в основном два метода. В одном из них (Брэгг-Брентано методе) используется геометрия отражения, а в другом (методе Дебая — Шеррера) — геометрия на прохождение. На рис. 2.7 показаны направления падающей и отраженной волн в геометрии отражения и прохождения.

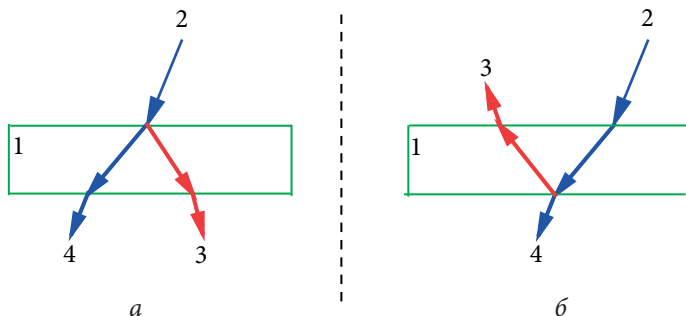


Рис. 2.7. Два основных метода в нейтрон-дифракционном эксперименте: *а* — геометрия на прохождение (метод Дебая — Шеррера); *б* — геометрия на отражение (Брэгг-Брентано метод): 1 — образец; 2 — падающие нейтроны; 3 — рассеянные нейтроны; 4 — нейтроны, прошедшие через образец

Когда выполняется кинематическая теория и отсутствует поглощение, то формулы, описывающие рассеяние, примерно одинаковы для обоих методов. Если динамическая теория выполняется, то в случае геометрии отражения рефлексy могут иметь плоские вершины.

Если образец является монокристаллом, то могут применяться следующие методы сканирования:

- вращающийся кристалл: кристалл вращается вокруг оси кристаллографической зоны, перпендикулярной падающему монохроматическому пучку, так что различные его плоскости последовательно ставятся в положения, соответствующие условию дифракции; детектор поворачивается с шагом $\Delta 2\Theta$;

- ω -сканирование: кристалл поворачивается с шагом $\Delta\omega$, а детектор зафиксирован на брэгговском угле;

- Θ/Θ -сканирование: кристалл и детектор поворачиваются на один и тот же угол;

- $\omega/2\Theta$ -сканирование: детектор поворачивается на угол в два раза больший, чем угол, на который поворачивается кристалл.

При выборе метода сканирования нужно иметь в виду, что сканирующий объем должен быть минимальным. Можно охарактеризовать этот объем величиной W^{\ddagger} :

$$W^{\ddagger} = 2\Delta\lambda/\lambda \operatorname{tg} \Theta + \alpha + 2P_{\perp} \cos \Theta, \quad (2.40)$$

$$W^{\Theta/\Theta} = \Delta\lambda/\lambda \operatorname{tg} \Theta + M + P_{\perp} \cos \Theta + P_{\parallel} \sin \Theta, \quad (2.41)$$

$$W^{\omega/2\Theta} = 2M + \alpha + 2P_{\parallel} \sin \Theta, \quad (2.42)$$

где Θ — угол рассеяния; λ и $\Delta\lambda$ — длина волны нейтронов и дисперсия по длине волны; M — угол разориентации зерен кристалла; α — расходимость падающего пучка; P_{\perp} и P_{\parallel} — размер образца относительно отражающей плоскости. Обычно наиболее высокое разрешение достигается при использовании метода ω -сканирования, а метод $\omega/2\Theta$ -сканирования позволяет получать правильное соотношение между интенсивностями рефлексов.

Нейтронограмма Ni_3Al , полученная методом вращающегося кристалла, показана на рис. 2.8 в качестве примера.

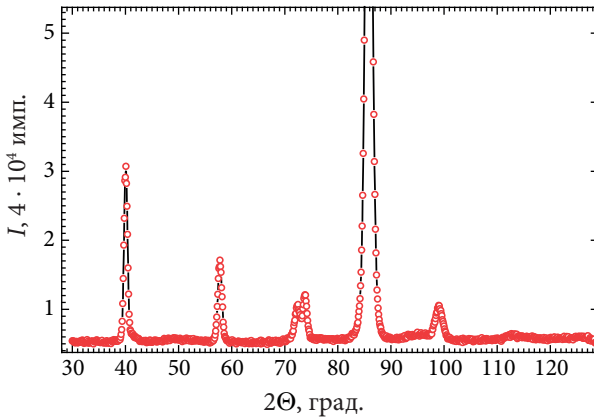


Рис. 2.8. Нейтронограмма Ni_3Al , полученная методом вращающегося кристалла

2.6. Интегральная интенсивность ядерного рефлекса

В кинематическом приближении интегральная интенсивность брэгговского рефлекса выражается следующим соотношением [17]:

$$I_{(hkl)} = \frac{I_0}{\omega V_0^2} \lambda^3 j_{(hkl)} F_{(hkl)}^2 L A_{(hkl)} T_{(hkl)} y^{-1/2} R_{(hkl)} \delta V, \quad (2.43)$$

где I_0 — интенсивность падающего пучка; ω — скорость сканирования; λ — длина волны нейтронов; V_0 — объем элементарной ячейки; $j_{(hkl)}$ — фактор повторяемости; $F_{(hkl)}$ — структурный фактор; L — геометрический фактор (или фактор Лоренца); $A_{(hkl)}$ — коэффициент поглощения; $T_{(hkl)}$ — температурный фактор; $y^{-1/2}$ — поправка на экстинкцию; $R_{(hkl)}$ — поправка на преимущественную ориентацию; δV — объем сканирования образца.

Фактор повторяемости. Если кристаллографические плоскости характеризуются одним и тем же межплоскостным расстоянием, то эти плоскости дают вклад в интенсивность одного и того же рефлекса (в случае поликристаллического образца). Значение фактора повторяемости равно числу плоскостей, имеющих одинаковые межплоскостные расстояния.

Например, в случае образца с кубической структурой фактор повторяемости можно рассчитать с помощью перестановок (hkl) -индексов. Пусть рассматриваемая плоскость есть (111) , тогда получаем все перестановки: (111) ; $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$; $(1\bar{1}\bar{1})$; $(\bar{1}11)$; $(1\bar{1}1)$; $(\bar{1}1\bar{1})$; $(11\bar{1})$; $(\bar{1}\bar{1}1)$; их число равно 8, следовательно, $j_{(111)} = 8$.

В случае гексагональной структуры удобно использовать четырехзначную систему индексов. В ней четвертый индекс вводится как $(hkl) \rightarrow (hkil)$, где $i = -(h + k)$. Например, пусть (hkl) — это (111) , тогда в четырехиндексной системе это есть $(11\bar{2}1)$, используя перестановки, получаем: $(11\bar{2}1)$; $(\bar{2}111)$; $(1\bar{2}11)$; $(\bar{1}\bar{2}11)$; $(1\bar{2}\bar{1}1)$; $(\bar{2}1\bar{1}1)$; $(11\bar{2}\bar{1})$; $(\bar{2}11\bar{1})$; $(1\bar{2}1\bar{1})$; $(\bar{1}\bar{2}1\bar{1})$; $(2\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, следовательно, $j_{(11\bar{2}1)} = 12$.

Структурный фактор выражается следующим соотношением [17]:

$$F_{(hkl)} = \sum_v b_v \exp \left[2\pi i (hx_v + ky_v + lz_v) \right], \quad (2.44)$$

где x_v, y_v, z_v — координаты атома. При расчетах используются следующие выражения:

$$F_{(hkl)}^2 = A_{(hkl)}^2 + B_{(hkl)}^2, \quad (2.45)$$

$$A_{(hkl)} = \sum_v b_v \cos 2\pi(hx_v + ky_v + lz_v), \quad (2.46)$$

$$B_{(hkl)} = \sum_v b_v \sin 2\pi(hx_v + ky_v + lz_v), \quad (2.47)$$

$$\text{tg} \varphi_{(hkl)} = B_{(hkl)} / A_{(hkl)}, \quad (2.48)$$

где $\varphi_{(hkl)}$ — фаза рефлекса (hkl) .

Фактор интегральности (фактор Лоренца). При пересчете интегральных интенсивностей отражений в структурные факторы следует учитывать специфику различных методов сканирования. Формально это сделано введением множителя L . Каждый узел, попадающий в отражающее положение, дает дифрагированный пучок до тех пор, пока хотя бы частично находится на сфере Эвальда. Фактор интегральности учитывает разное время прохождения узлом обратной решетки сферы отражения. Так как в процессе съемки расстояние отражающего узла обратной решетки до оси вращения кристалла изменяется, возникает дополнительная угловая зависимость дифрагированного луча. В общем случае фактор интегральности можно рассчитать по формуле

$$L = \frac{1 - K + K \cos^2 2\Theta_{\text{mon}} \cos^2 2\Theta}{2 \sin^2 \Theta \cos \Theta}, \quad (2.49)$$

где $K = 0$ для нейтронов. Для плоского образца, размещенного в симметричной позиции (на прохождение), полностью перекрывающего нейтронный пучок, фактор L равен

$$L = 1 / \sin^2 2\Theta. \quad (2.50)$$

Для поликристаллического образца в форме вертикального круглого цилиндра, «купающегося» в нейтронном пучке,

$$L = 1 / \sin \Theta \sin 2\Theta. \quad (2.51)$$

Для монокристалла

$$L = l / \sin 2\Theta. \quad (2.52)$$

Коэффициент поглощения. Уменьшение интенсивности падающего на кристалл пучка нейтронов по мере проникновения на глубину t описывается соотношением

$$I = I_0 \exp(-\mu t), \quad (2.53)$$

где μ — линейный коэффициент поглощения.

Для плоского образца, размещенного в симметричной позиции (на прохождение), полностью перекрывающего падающий пучок, коэффициент поглощения равен

$$A_{(hkl)} = \exp(-\mu t \sec \Theta_{hkl}), \quad (2.54)$$

где t — толщина пластинки. На практике значение μt определяют прямым измерением уменьшения интенсивности пучка в нулевой позиции как отношение интенсивностей с образцом и без образца.

В случае цилиндрического образца, который купается в нейтронном пучке, коэффициент поглощения может быть найден в литературе для широкого интервала значения μR_s , где R_s — радиус цилиндрического образца. Например, для поиска коэффициента поглощения можно использовать табл. 10 в книге Дж. Бэкона «Дифракция нейтронов» [17, с. 113].

Температурный фактор. Ядро атома имеет размер $\sim 1 \cdot 10^{-15}$ м. Тепловое движение размывает его по некоторой области, объем которой по порядку величины совпадает с размером атома. Рассеяние нейтронов на колеблющихся атомах можно интерпретировать как результат интерференции нейтронных волн, рассеянных в данном направлении различными участками «теплового облака» ядерной плотности. Этот процесс описывается температурным фактором Дебая — Уоллера.

Температурный фактор Дебая — Уоллера можно выразить как

$$T = \exp(-2B), \quad (2.55)$$

где B в гармоническом приближении равно

$$B_v = 8\pi \left(\sin \Theta / \lambda \right)^2 \bar{U}_v^2, \quad (2.56)$$

а \bar{U}_v^2 — среднеквадратичное отклонение смещения ν -атома от положения равновесия.

Преимущественная ориентация. В качестве одного из способов учета преимущественной ориентации можно использовать следующее выражение (см. руководство по программе *FullProf*) [18]:

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_h^2), \quad (2.57)$$

где G_1 и G_2 — уточняемые параметры, α_h — угол между вектором рассеяния и перпендикуляром к кристаллитам.

3. ВВЕДЕНИЕ В МАГНЕТИЗМ. МАГНИТНОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Третья глава посвящена описанию свойств, относящихся к магнетизму конденсированных сред, и магнитных структур — ферро-, ферри- и антиферромагнетиков и т. д. Все металлы и металлические сплавы являются магнетиками. Их можно разбить на два больших класса:

- металлы и сплавы, в которых не возникают состояния с атомным магнитным порядком;
- металлы и сплавы, в которых такие состояния реализуются в определенном интервале температур.

В этой главе также приведены соотношения, описывающие процесс рассеяния нейтронов на магнетике, показан пример расчета вручную интенсивности магнитного рефлекса, приведено определение волнового вектора магнитной структуры.

3.1. Магнетизм свободных атомов (ионов)

С в о б о д н ы е а т о м ы (и л и и о н ы) — это атомы, между которыми нет взаимодействия. Все взаимодействия происходят только внутри атома. В атоме электронная оболочка, а также и ядро обладают зарядом и магнитным моментом. Последний выражается, соответственно, через магнетон Бора или ядерный магнетон:

$$\mu_B = e\hbar/2m_e; \quad \mu_N = e\hbar/2m_p. \quad (3.1)$$

Так как $m_p \approx 2000 \cdot m_e$, то ядерный дипольный момент мал и обычно не учитывается при рассмотрении магнетизма атомов.

Электроны атомной оболочки несут внутренний спиновый момент \mathbf{S} и орбитальный момент \mathbf{L} . Их дипольные моменты выражаются следующими соотношениями:

$$\mu_s = \sqrt{S(S+1)} \mu_B; (\mu_s)_z = g_s M_s \mu_B; \quad (3.2)$$

$$\mu_L = \sqrt{L(L+1)} \mu_B; (\mu_L)_z = M_L \mu_B. \quad (3.3)$$

Так как $g_L = 1$, то он опущен в (3.3). Эти два момента (\mathbf{S} и \mathbf{L}) связаны через спин-орбитальное взаимодействие, что приводит к полному угловому моменту электронной оболочки. Если имеет место взаимодействие Рассела — Саундерса (спин-орбитальное взаимодействие), то есть $\mathbf{J} = (\mathbf{L} + \mathbf{S})$, где \mathbf{J} — полный орбитальный момент всех электронов в этой оболочке и \mathbf{S} — их полный спин, результирующий дипольный момент не равен $(\mu_s + \mu_L)$ и составляет

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B; (\mu_J)_z = g_J M_J \mu_B, \quad (3.4)$$

$$g_J = [3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / [2J(J+1)], \quad (3.5)$$

где g_J — фактор Ланде электронной оболочки. Если $L = 0$, то $J = S$ и $g_J = g_s = 2$; если же $S = 0$, то $J = L$ и $g_J = g_L = 1$. Значения \mathbf{S} , \mathbf{L} и \mathbf{J} для атома в основном состоянии определяются с помощью правил Хунда. Например, если в атоме $\mathbf{S} = \mathbf{L} = \mathbf{J} = 0$, то такой атом немагнитный.

3.2. Диамагнетизм

Восприимчивость диамагнетика (с замкнутой электронной оболочкой) низкая и отрицательная, она пропорциональна приложенному полю. Восприимчивость диамагнитных металлов, как правило, не зависит от температуры. В случае полупроводников часть магнитной восприимчивости, обусловленной носителями

тока (электроны и дырки), будет резко зависеть от температуры. Намагниченность диамагнетика обусловлена моментами, индуцированными приложенным полем $\mathbf{B}_{ex} = -\mu_0 \mathbf{H}_{ex}$. Отрицательный знак восприимчивости может рассматриваться как проявление закона Ленца. Классическое объяснение χ_{dia} основано на ларморовской прецессии. Типичное значение диамагнитной (молярной) восприимчивости составляет $1 \cdot 10^{-7}$.

3.3. Парамагнетизм

Необходимым признаком парамагнитного состояния вещества является наличие у его атомов собственных магнитных моментов. Парамагнетизмом обладают все атомы, ионы и молекулы, у которых в электронной оболочке нечетное число электронов, парамагнитны также все атомы и ионы с незаполненной внутренней d - или f -оболочкой. Восприимчивость парамагнетика положительная, обычно на два порядка больше, чем диамагнитная восприимчивость, зависящая от температуры и внешнего поля. В отсутствие магнитного поля магнитные моменты атомов ориентированы случайным образом, поэтому намагниченность для ансамбля атомов равна нулю (это состояние можно рассматривать как парамагнитный газ). Если приложить внешнее поле \mathbf{B}_{ex} , то магнитные моменты будут стремиться ориентироваться по нему. Этому будет препятствовать тепловое разупорядочение моментов. Последние быстро флуктуируют (типичная частота — от $1 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^{12}$ Гц). Это означает, что они постоянно изменяют свою ориентацию. Энергия парамагнитных диполей в поле равна $U = -\mu \mathbf{B}_{ex} = -g \mu_B M_J \mathbf{B}_{ex}$. Относительную заселенность $P(M_J)$ различных подуровней как функцию температуры и приложенного поля рассчитывают, используя статистику Больцмана. Это соответствует классическому расчету усредненной ориентации парамагнитных диполей:

$$\chi_{para} = N g_J \mu_B J B_J(y), \quad (3.6)$$

где $B_J(y)$ — функция Бриллюэна:

$$B_j(y) = (1 + 1/2J) \operatorname{cth}[(1 + 1/2J)y] - 1/2J \operatorname{cth}[y/2J];$$

$$y = Jg_j\mu_B B/k_B T. \quad (3.7)$$

Парамагнитная восприимчивость зависит от температуры и поля, более точно — от отношения $B/k_B T$. Эта зависимость неодинакова для разных значений J . При больших значениях y намагниченность насыщается, то есть все диполи ориентируются параллельно полю B_{ex} . Это означает, что $B_j(y) = 1$ и

$$M_{sat} = N\mu = NJg_j\mu_B. \quad (3.8)$$

Часто встречающийся случай: $J = 1/2$, тогда $B_{1/2}(y) = \operatorname{th}[y]$. Если поля малы, то $B_j(y) = y(J + 1)/3J$. Учитывая, что $\chi_{para} = \mu_0 M_{para}/B_{ex}$, получаем:

$$\chi_{para} = g_j^2 J(J + 1) N \mu_B^2 / 3k_B T = N \mu_{eff}^2 / 3k_B T = C/T. \quad (3.9)$$

Это закон Кюри, характеризующий поведение парамагнетика. Величина μ_{eff} в квантовой механике означает модуль момента, а момент в выражении (3.9) равен максимальной величине z — компоненты дипольного момента атома. Обычно строят зависимость $1/\chi_{para}$ от T , которая в соответствии с законом Кюри должна иметь вид прямой линии.

3.4. Ферромагнетизм

Основная характеристика ферромагнетика — это спонтанное параллельное упорядочение спинов ниже характеристической температуры, называемой температурой Кюри (T_C). На рис. 3.1 приведены магнитные структуры двух кубических магнетиков: объемно-центрированного (ОЦК) Fe и гранецентрированного (ГЦК) Ni. ОЦК Fe — трехосный ферромагнетик, магнитные моменты которого ориентированы вдоль одной из трех осей легкого намагничивания (ОЛН): $[100]$; $[010]$; $[001]$. ГЦК Ni имеет четыре ОЛН, ориентированных вдоль $[111]$, поэтому его называют четырехосным ферромагнетиком. Восприимчивость для Fe и Ni следует закону Кюри — Вейса $\chi = C/(T - \theta_p)$ с положительной парамагнитной температурой Кюри θ_p . В общем случае T_C и θ_p неодинаковы, но в большинстве случаев

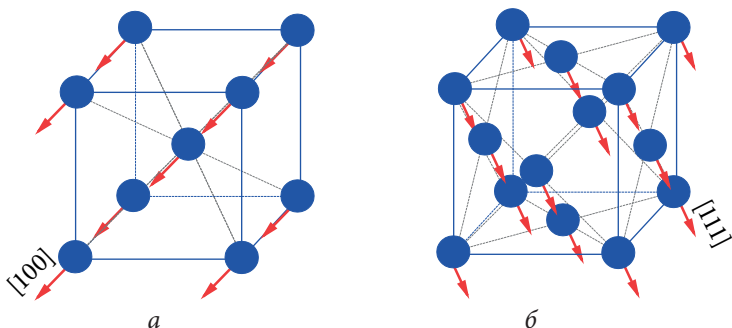


Рис. 3.1. Примеры магнитных структур кубических магнетиков:
a — ОЦК (Fe); *б* — ГЦК (Ni)

довольно близки. Намагниченность ферромагнетика и $1/\chi$ резко падает к нулю, в T_c . Значение θ_p определяется экстраполяцией — это точка температуры, при которой $1/\chi = 0$.

Как правило, для ферромагнетика переход в упорядоченное состояние из парамагнитного — это переход второго рода. Однако из-за связи, например, со структурным переходом, составом, величиной обменного взаимодействия Рудермана — Киттеля — Касуя — Иосиды (РККИ взаимодействия) и т. д. ферро-парамагнитный переход может быть и первого рода.

Спонтанная намагниченность. Спонтанная параллельная ориентация магнитных моментов ниже T_c сопровождается ростом намагниченности ферромагнитного образца. Она имеет типичную температурную зависимость $M_s(T)$, показанную на рис. 3.2. Вид кривой $M_s(T)$ слегка зависит от величины спина S . Отклонения от идеальной кривой $M_s(T)$ имеют место по ряду причин. В общем случае $M_s(T)$ резко возрастает ниже T_c , затем растет более медленно и приходит в насыщение при низких температурах, а полностью параллельная ориентация спинов достигается лишь при $T \rightarrow 0$.

Магнитно-кристаллическая анизотропия. Ось легкого намагничивания. В ферромагнетике спины ориентированы вдоль определенной оси, которая называется осью легкого намагничивания. Это верно даже в случае кубической симметрии. Строго говоря, кубическая симметрия нарушается, когда возникает дальний магнитный порядок. Из-за магнитострикции симметрия

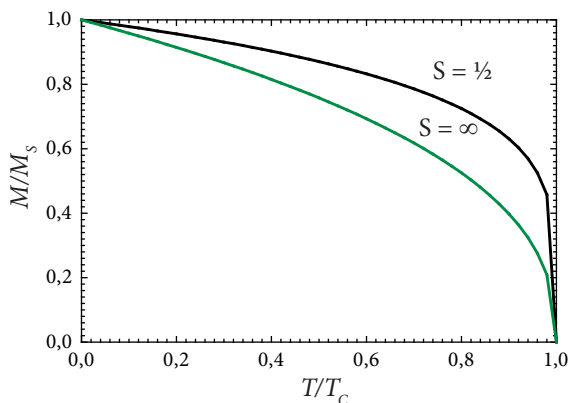


Рис. 3.2. Расчетные кривые температурной зависимости спонтанной намагниченности ферромагнетика для $S = 1/2$ и $S = \infty$

понижается до одноосной симметрии, ниже T_c . Тенденция M_s ориентироваться вдоль ОЛН может быть описана как действие поля анизотропии \mathbf{B}_{an} . Если внешнее поле \mathbf{B}_{ex} приложено в направлении, отличном от направления оси легкого намагничивания, то \mathbf{B}_{ex} должно преодолеть \mathbf{B}_{an} , чтобы повернуть спонтанную намагниченность в направление \mathbf{B}_{ex} . Выигрыш в магнитной энергии для одноосной симметрии можно описать с помощью следующего выражения для энергии анизотропии:

$$E_{an} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots, \quad (3.10)$$

где θ — угол между ОЛН и направлением \mathbf{M}_s ; K_1, K_2, \dots — константы магнитно-кристаллической анизотропии. Используя этот формализм, удастся вывести выражение для поля анизотропии. Например, для направления $[100]$ в качестве легкого направления получается поле анизотропии: $\mathbf{B}_{an} = 2K_1/M_s$.

Константы K_1, K_2, \dots зависят от температуры. При определенных соотношениях между константами направление ОЛН изменяется, в ферромагнетике происходит «спин-переориентационный переход». Системы с большой величиной B_{an} принято называть жесткими магнитными материалами, и мягкими магнетиками — если B_{an} мало.

В отсутствие внешнего поля кристалл разбивается на объемные фракции — домены, внутри которых все спины параллельны, но ориентация спинов изменяется от одного домена к следующему. Домены могут иметь различные размеры, но типичный составляет несколько микрон. Обычно домены меньше по размерам, чем кристаллиты. Чтобы полностью намагнитить ферромагнитный образец, нужно приложить внешнее магнитное поле. Зависимость намагниченности M_{bulk} от поля имеет S-образную форму и достигает насыщения, когда домены ориентированы параллельно полю H . Уменьшение поля после достижения насыщения намагниченности M_s сопровождается запаздыванием величины M_{bulk} так, что при $H=0$ намагниченность не исчезает. Это значение M_r называется остаточной намагниченностью. Чтобы достигнуть $M_{bulk}=0$, нужно приложить противоположно направленное поле H_c , которое называется коэрцитивной силой. Дальнейшее увеличение величины отрицательного поля приведет к насыщению ($-M_s$) и затем к нулевой намагниченности при положительном направлении поля. Рассмотренная зависимость называется петлей гистерезиса.

Восприимчивость ферромагнетика в упорядоченном состоянии больше, чем соответствующая парамагнитная восприимчивость. В заключение приведем соотношения, описывающие поведение намагниченности M_s :

— $T \rightarrow 0$: $M_s(T) = M_0[1 - \exp(bT_c/T)]$, b — константа. Эта экспоненциальная зависимость теоретическая, эксперимент дает степенную зависимость: $M_s(T) = M_0[1 - AT^\delta]$, $0,5 < \delta < 1,5$; A — некоторая константа. Причина различия обусловлена пренебрежением спин-спиновых корреляций;

— $T \rightarrow T_c$: $M_s(T) = \text{const}[T_c - T]^{1/2}$. Экспериментально полученная зависимость имеет вид: $M_s(T) = \text{const}[T_c - T]^\beta$, показатель β зависит от размерности пространства. Для изотропного обмена в трехмерном случае $\beta = 1/2$;

— $T > T_c$: закон Кюри — Вейса в форме $\chi = C/(T - T_c)$, $C = \mu_0 N \gamma^2 S(S+1)/3k_B$. При сравнении с экспериментом надо иметь в виду, что выше T_c идеальное парамагнитное состояние, свободное от спиновых корреляций, еще не достигается.

3.5. Обменные взаимодействия. Модели обмена

Магнитные атомы (ионы) расположены в твердых телах на близких расстояниях друг от друга, и можно ожидать, что они будут взаимодействовать между собой. Самое простое взаимодействие, которое всегда присутствует, это диполь-дипольное взаимодействие. Оно стремится ориентировать моменты параллельно. Для типичных межатомных расстояний дипольное взаимодействие составляет величину порядка 1 К, то есть оно играет заметную роль лишь при очень низких температурах.

Другое взаимодействие — **обменная связь**. Это сильное взаимодействие, которое спонтанно ориентирует моменты, например, в металлическом железе до 1043 К. Обменная связь имеет электрическую природу; обменный гамильтониан может быть представлен в следующей форме:

$$H_{ex} = -\sum J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (3.11)$$

где J_{ij} — обменная энергия, называемая обменным интегралом; $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ в общем случае — это полные моменты \mathbf{J} . Отрицательный знак означает, что положительный обменный интеграл вызывает параллельное упорядочение магнитных моментов, а отрицательный обменный интеграл указывает на антиферромагнитный порядок.

Зонная модель. В зонной модели предполагается, что $3d$ -электроны полностью делокализованы. Возникает вопрос, насколько возможны делокализация и формирование дальнего магнитного порядка. Эдмунд Стонер рассмотрел эту проблему в рамках модели среднего поля, но использовал для намагниченности соотношения Паули для свободных зонных электронов. Это позволило получить условие для формирования спонтанной намагниченности (критерий Стонера):

$$\xi = N(\xi_0) |E_{ex}| > 1, \quad (3.12)$$

где $N(\xi_0)$ — плотность состояний электронов у поверхности Ферми ξ_0 ; E_{ex} — обменный энергетический параметр, эквивалентный параметру молекулярного поля. Видно, что для формирования дальнего порядка необходима высокая плотность состояний на уровне Ферми.

Спиновые флуктуации. При любой конечной температуре спины ферромагнетика флуктуируют с высокой частотой так же, как в случае парамагнетика — от гигагерц до терагерц. Тем не менее, имеется решающее различие в спиновых флуктуациях этих двух магнитных состояний.

Спины парамагнетика свободны, то есть полностью независимы один от другого в их флуктуациях. Напротив, спины в ферромагнетике коррелируют даже при больших расстояниях между ними.

3.6. Амплитуда магнитного рассеяния нейтронов на электронной оболочке магнитного атома

В первой главе было указано, что при взаимодействии с образцом-рассеивателем нейтрон испытывает два основных взаимодействия: ядерное и магнитное. Под магнитным взаимодействием нейтрона с электроном понимают диполь-дипольное взаимодействие между магнитным моментом нейтрона с магнитным полем \mathbf{B} , создаваемым неспаренными электронами образца. Энергия такого взаимодействия имеет следующий вид:

$$U_m = \boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B} = -\gamma \mu_N \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}, \quad (3.13)$$

где $\gamma = -1,931$ — гиромагнитное отношение нейтрона, $\mu_N = 5,051 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл — ядерный магнетон, $\boldsymbol{\sigma}$ — спин нейтрона.

Пусть электрон находится в точке $\mathbf{r} = 0$, тогда магнитное поле, которое он создает в точке \mathbf{r}_j , равно [17]:

$$\mathbf{B}_j = \nabla \times \left\{ \left[\boldsymbol{\mu}_e \times \mathbf{r}_j \right] / |\mathbf{r}_j|^3 \right\} + (-e/c) \left\{ \left[\mathbf{v}_e \times \mathbf{r}_j \right] / |\mathbf{r}_j|^3 \right\}, \quad (3.14)$$

где \mathbf{v}_e — скорость орбитального движения электрона. В уравнении (3.14) первый член ($\boldsymbol{\mu}_e = -2\boldsymbol{\mu}_B \mathbf{S}$) описывает магнитное поле, создаваемое спиновым моментом (спиновая часть), а второй член описывает магнитное поле, создаваемое орбитальным движением электрона. Выполнив преобразование Фурье, получаем для амплитуды магнитного рассеяния [17]:

$$p = -\gamma r_0 \sigma \left(\mathbf{Q} \times (\mathbf{S} \times \mathbf{Q}) + (i/\hbar |\mathbf{Q}|) (\mathbf{p}_e \times \mathbf{Q}) \right) = \\ = -\gamma r_0 g / 2 \sigma (\mathbf{Q} \times (\mathbf{S} \times \mathbf{Q})), \quad (3.15)$$

где $r_0 = 0,2818 \cdot 10^{-12}$ см — классический радиус электрона с моментом \mathbf{p}_e и $\mathbf{Q} = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$, где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j$ — вектор рассеяния; в правой стороне соотношения (3.15) приведен орбитальный вклад; g — фактор расщепления Ланде, равный как в (3.5).

Оценим величину амплитуды магнитного рассеяния: $b_{mag} = \gamma r_0$ (знак «минус» опущен) $= \gamma (\mu_0/4\pi) \cdot (e^2/m_e) = 1,913(4\pi \cdot 10^{-7}/4\pi) \times \times ([1,602 \cdot 10^{-19}]^2/9,109 \cdot 10^{-31})$, то есть $p = 0,54 \cdot 10^{-12}$ см. Следовательно, интенсивность магнитного рассеяния нейтронов по порядку величины равна интенсивности ядерного рассеяния. Выражение для амплитуды магнитного рассеяния имеет более сложный вид, чем в случае амплитуды ядерного рассеяния, так как первая отражает дипольное взаимодействие нейтронов и электронов, а не взаимодействие центральной силы.

Соотношение (3.15) показывает, что только компоненты спина, перпендикулярные вектору рассеяния, дают вклад в сечение рассеяния нейтронов. Эта особенность магнитного рассеяния позволяет определять ориентацию магнитного момента электрона (рис. 3.3).

Чтобы получить выражение для сечения магнитного рассеяния нейтронов, поступим аналогично тому, как был получен вывод для сечения ядерного рассеяния. В выражении (2.16) Мы заменим \tilde{U} на [16]:

$$\tilde{U}_{mag} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j p_j F_j(\mathbf{Q}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)), \quad (3.16)$$

где $F_j(\mathbf{Q})$ — магнитный форм-фактор атома j , находящегося в точке \mathbf{r}_j . Форм-фактор $F_j(\mathbf{Q})$ определяется Фурье-преобразованием приведенной спиновой плотности неспаренных электронов, то есть $F_j(\mathbf{Q} = 0) = 1$.

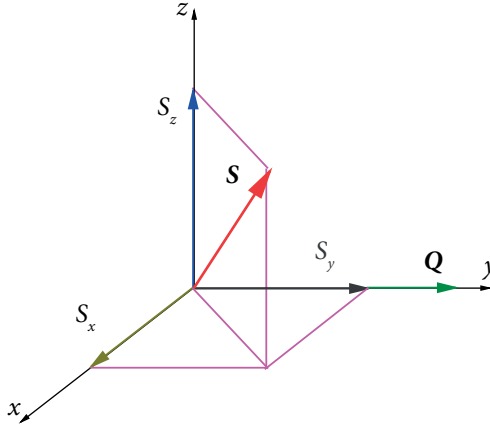


Рис. 3.3. Правило отбора для магнитного рассеяния

Тогда сечение магнитного рассеяния нейтронов с начальным и конечным спиновыми состояниями σ_i и σ_f соответственно, будет иметь следующий вид:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{mag}^{\sigma_i \rightarrow \sigma_f} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int \langle \sigma_f | \sum_{jj'} p_j F_j(\mathbf{Q}) p_{j'} F_{j'}(\mathbf{Q}) | \sigma_i \rangle \times \times \left(e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j(t)} \right) e^{-i\omega t} dt. \quad (3.17)$$

Сравнение выражений для сечений ядерного и магнитного рассеяния (2.26) и (3.17) показывает, что, за исключением векторной природы магнитного структурного фактора $p_j F_j$, эти выражения формально идентичны.

Для неполяризованных нейтронов мы должны усреднить по исходным состояниям σ_i и просуммировать по конечным состояниям σ_f . Будем считать, что все магнитные моменты идентичны, тогда

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{mag} = (\gamma r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} F^2(\mathbf{Q}) e^{-2W(\mathbf{Q})} \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta / Q^2) S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (3.18)$$

где $S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$ — функция магнитного рассеяния:

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \sum_{j,j'} \langle S_{j'\alpha}(0) S_{j\beta}(t) \rangle \left\langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j(0)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (3.19)$$

Величина $F(\mathbf{Q})$ — это безразмерный магнитный форм-фактор, определенный как Фурье-преобразование нормализованной спиновой плотности, связанной с магнитными ионами; $e^{-2W(\mathbf{Q})}$ — фактор Дебая — Валлера; \hat{S}_j^α ($\alpha = x, y, z$) — спиновый оператор j -го иона в точке \mathbf{r}_j . Помимо функции магнитного рассеяния $S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$, в соотношении (3.18) входят две важных величины. Первая — это магнитный форм-фактор, который обычно уменьшается с увеличением модуля вектора рассеяния \mathbf{Q} . Вторая — поляризационный фактор $(\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta / Q^2)$, который показывает, что нейтроны могут рассеиваться только на магнитных моментах или спиновых флуктуациях, перпендикулярных вектору \mathbf{Q} , позволяющему определять направления моментов или различать поляризации спиновых флуктуаций.

Соотношение (3.18) строго применимо в случаях, когда орбитальный угловой момент магнитного иона или равен нулю, или заморожен кристаллическим полем. Теоретическое описание рассеяния нейтронов ионами с незамороженным орбитальным моментом более сложное.

Функцию магнитного рассеяния $S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$ можно преобразовать в физически понятную форму:

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \langle \hat{S}_j^\alpha(0) \hat{S}_{j'}^\beta(t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (3.20)$$

где $\langle \hat{S}_j^\alpha(0) \hat{S}_{j'}^\alpha(t) \rangle$ — тепловое среднее, зависящее от времени спинового оператора. Оно определяет вероятность того, что если магнитный момент j' -го атома в точке $\mathbf{r}_{j'}$ имеет некоторое определенное (векторное) значение в момент времени $t = 0$, тогда момент j -го атома в точке \mathbf{r}_j имеет некоторое другое определенное значение в момент времени t . В эксперименте по рассеянию нейтронов измеряется Фурье-преобразование парной корреляционной функции в пространстве и во времени, что необходимо для описания магнитной системы на атомном уровне.

Для случая упругого рассеяния нейтронов $|\sigma_i\rangle = |\sigma_f\rangle$, интегрируя соотношение (3.18) по ω и учитывая, что $\mathbf{r}_j \mathbf{l} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j$, получаем:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{mag} = (\gamma r_0)^2 F^2(\mathbf{Q}) e^{-2W(\mathbf{Q})} \sum_{\alpha, \beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{\hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta}{Q^2} \right) \sum_l e^{iQl} \langle \hat{S}_0^\alpha \rangle \langle \hat{S}_0^\beta \rangle. \quad (3.21)$$

3.7. Сечение рассеяния парамагнетика

В парамагнитных системах нет корреляции между спинами в точках 0 и l , следовательно, для $l \neq 0$

$$\langle \hat{S}_0^\alpha \rangle \langle \hat{S}_0^\beta \rangle = 0. \quad (3.22)$$

Тогда необходимо рассмотреть лишь случай $l = 0$. Находим, что

$$\langle \hat{S}_0^\alpha \rangle \langle \hat{S}_0^\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \langle \hat{S}_0^\alpha \rangle \langle \hat{S}_0^\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \langle (\hat{S}_0^\alpha)^2 \rangle = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \langle \hat{S}^2 \rangle = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} S(S+1), \quad (3.23)$$

и

$$\sum_{\alpha, \beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{\hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta}{Q^2} \right) = \sum_{\alpha} \left(1 - \left(\frac{Q_\alpha}{Q} \right)^2 \right) = 2. \quad (3.24)$$

Окончательно для сечения рассеяния получаем:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2}{3} N (\gamma r_0)^2 e^{-2W(\mathbf{Q})} F^2(\mathbf{Q}) S(S+1), \quad (3.25)$$

то есть с увеличением модуля \mathbf{Q} парамагнитное рассеяние непрерывно уменьшается как вторая степень магнитного форм-фактора.

3.8. Магнитное рассеяние нейтронов на ферромагнетике

Ферромагнетик содержит домены с равномерно упорядоченными спинами, но направления спинов различаются в каждом домене. Рассмотрим один домен, в котором спины ориентированы вдоль оси z . Тогда

$$\langle \hat{S}_l^x \rangle = \langle \hat{S}_l^y \rangle = 0; \quad \langle \hat{S}_l^z \rangle \neq 0. \quad (3.26)$$

Для ферромагнетика можно найти:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{mag} = (\gamma r_0)^2 F^2(Q) e^{-2W(Q)} \left(1 - \left(\frac{Q_z}{Q} \right)^2 \right) \langle S^z \rangle^2 \sum_l e^{iQl}; \quad (3.27)$$

введем \mathbf{e} как единичный вектор вдоль направления намагниченности z :

$$\frac{Q_z}{Q} = \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}}{Q} = \frac{\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{e}}{\tau}. \quad (3.28)$$

Используя соотношения для решеточных сумм (см. в [19]), получаем окончательное выражение для сечения рассеяния:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{mag} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} (\gamma r_0)^2 F^2(Q) e^{-2W(Q)} \langle \hat{S}^z \rangle^2 \sum_{\boldsymbol{\tau}} \left\langle 1 - \left(\frac{\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{e}}{\tau} \right)^2 \right\rangle \delta(\mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}). \quad (3.29)$$

Скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по всем ориентациям доменов, которое для произвольного распределения направлений сводится к (3.30):

$$\left\langle 1 - \left(\frac{\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{e}}{\tau} \right)^2 \right\rangle = \frac{2}{3}. \quad (3.30)$$

Это соотношение выполняется, если по симметричным причинам лишь несколько направлений доменов возможны, например, (100), (010) и (001) в системах с кубической симметрией.

Соотношение (3.29) показывает, что брэгговское рассеяние в ферромагнетиках происходит при всех векторах обратной решетки $\mathbf{\tau}$, то есть каждый рефлекс на нейтронограмме будет содержать вклад от ядерного и магнитного рассеяний. Магнитная структура может быть описана с помощью соотношения, выражающего спин в n -й элементарной ячейке кристалла через спин в нулевой ячейке:

$$\mathbf{S}_n = \mathbf{S}_0 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_n}, \quad (3.31)$$

где \mathbf{t}_n — вектор трансляции, связывающий эти ячейки; \mathbf{k} — волновой вектор магнитной структуры. В случае ферромагнетиков вектор $\mathbf{k} = 0$.

Поэтому часто трудно разделить ядерное и магнитное брэгговское рассеяние нейтронов в ферромагнитных системах. Соотношение между этими вкладами может быть определено после учета следующих поправок в (3.29):

- магнитное брэгговское рассеяние нейтронов пропорционально квадрату намагниченности (в нулевом поле) $\langle \hat{S}^z \rangle^2$, которое проявляет сильную температурную зависимость, особенно вблизи температуры Кюри;

- интенсивность магнитного рассеяния от вектора рассеяния \mathbf{Q} пропорциональна квадрату магнитного форм-фактора, который быстро уменьшается с увеличением модуля \mathbf{Q} ;

- магнитное рассеяние зависит от ориентации $\langle \hat{S}^z \rangle$ относительно вектора обратной решетки.

Более того, если приложить внешнее магнитное поле вдоль направления $\langle \mathbf{Q} \rangle$, то спины будут ориентированы вдоль этого направления (для достаточно большого поля) так, что магнитное рассеяние не будет наблюдаться. Следовательно, разность между двумя измерениями (с внешним полем и без него) позволяет определить вклад магнитного рассеяния. Однако приложение внешнего поля может изменить магнитное состояние исследуемого образца. Поэтому более точный метод определения вклада магнитного рассеяния — применение поляризованных нейтронов.

3.9. Антиферромагнетизм

В антиферромагнетиках отрицательный обменный интеграл ответственен за антипараллельное упорядочение спинов. Антиферромагнитная спиновая решетка может быть разделена на две взаимопроникающие ферромагнитные подрешетки, одинаковые по величине и со спинами, упорядоченными противоположно вдоль оси ОЛН, — оси антиферромагнетизма. Ниже температуры Нееля T_N имеет место дальний магнитный порядок. При охлаждении образца спонтанные намагниченности подрешеток показывают одинаковую температурную зависимость $M_A(T) = M_B(T)$. Ниже приведены наиболее общие антиферромагнитные структуры (для объемно-центрированной решетки) с волновым вектором $\mathbf{k} = (0; 0; 1)$ для первой структуры и $\mathbf{k} = (0,5; 0,5; 0,5)$ для второй (рис. 3.4, 3.5).

Восприимчивость антиферромагнетика. В большинстве антиферромагнетиков фазовый переход из упорядоченного состояния в парамагнитное происходит как переход второго рода. На рис. 3.6 дана температурная зависимость восприимчивости вдоль осей легкого и трудного намагничивания для антиферромагнетика — монокристалла LiNiPO_4 . Внешнее поле, приложенное вдоль оси трудного намагничивания, вызывает небольшое скашивание двух (ферромагнитных) подрешеток M_A и M_B в направлении поля, приводя к слабой результирующей намагниченности M_Σ . Пока угол скашивания мал, M_Σ будет пропорциональна приложенному полю,

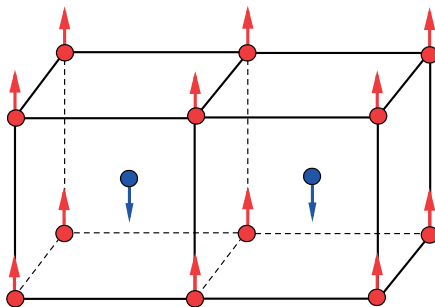


Рис. 3.4. Антиферромагнитная структура с волновым вектором $\mathbf{k} = (0; 0; 1)$

и, следовательно, восприимчивость будет постоянной: $\chi_0 = \chi(T_N)$ для $T < T_N$. Если поле приложено вдоль ОЛН, то при $T = 0$ К обе подрешетки (А и В) достигнут насыщения, и $M_A = -M_B$. Небольшие поля не влияют на такое магнитное состояние, тогда $\chi(0) = 0$. Это означает, что восприимчивость χ_0 должна падать от $\chi(T_N)$ к нулю при понижении температуры от T_N к 0 К. Для поликристаллического образца восприимчивость определяется как сумма: $\chi_{poly} = \frac{2}{3}\chi_{||} + \frac{1}{3}\chi_{\perp}$.

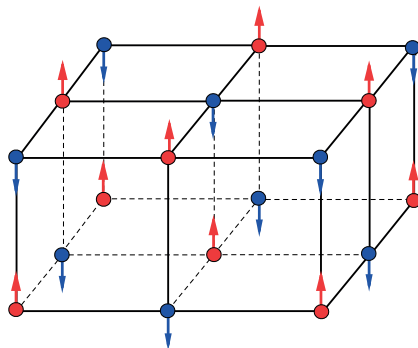


Рис. 3.5. Антиферромагнитная структура с волновым вектором $\mathbf{k} = (0,5; 0,5; 0,5)$ (приведена половина элементарной магнитной ячейки)

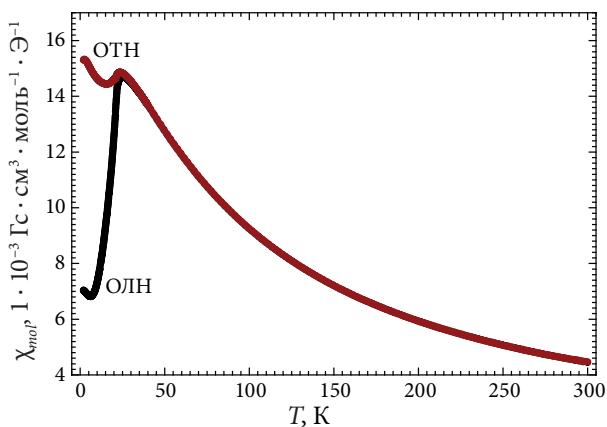


Рис. 3.6. Температурная зависимость молярной восприимчивости монокристалла LiNiPO_4 вдоль ОЛН ($\chi_{||}$) и ОТН (χ_{\perp}) антиферромагнетика

3.10. Магнитное рассеяние на антиферромагнетиках

В антиферромагнетиках домены содержат две A и B подрешетки с антипараллельным порядком спинов так, что $\langle \hat{S}^z \rangle = 0$ в каждом домене. Спин S^z соответствует намагниченности (в отсутствие поля) в каждой из двух (A и B) подрешеток. Выражение для сечения рассеяния нейтронов на антиферромагнетике имеет следующий вид:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N_m \frac{(2\pi)^3}{v_{0m}} (\gamma r_0)^2 e^{-2W(Q)} \sum_l |S_m(\tau_m)|^2 \left\langle 1 - \left(\frac{\tau_m \cdot e}{\tau_m} \right)^2 \right\rangle \delta(Q - \tau_m); \quad (3.32)$$

и с магнитным структурным фактором:

$$S_m(\tau_m) = \langle S^z \rangle F(\tau_m) \sum_d \sigma_d e^{i\tau_m \cdot d}, \quad (3.33)$$

$\sigma_d = +1$ для иона в A подрешетке, и $\sigma_d = -1$ для иона в B подрешетке.

В выражении (3.32) $N_m = N/2$ — число магнитных элементарных ячеек в кристалле; v_{0m} — объем магнитной элементарной ячейки; τ_m — вектор магнитной обратной решетки, который определяется конкретным спиновым порядком.

В качестве примера рассмотрим магнитное рассеяние нейтронов на антиферромагнетике $\text{La}_{0,952}\text{MnO}_3$. Ионы лантана и кислорода немагнитны, поэтому их опустим в нашем рассмотрении. Манганит $\text{La}_{0,952}\text{MnO}_3$ имеет орторомбическую структуру (пространственная группа $R\bar{3}m$). Ионы марганца занимают позиции $4a$ с координатами 1: (0; 0; 0); 2: (0,5; 0; 0,5); 3: (0,5; 0,5; 0,5) и 4: (0; 0,5; 0). На рис. 3.7 показана нейтронограмма этого манганита при 4,2 К (указаны индексы наиболее интенсивных ядерных (n) и магнитных (m) рефлексов).

Индексирование нейтронограммы приводит к волновому вектору $k = 0$, то есть $v_{0m} = v_0$, размеры кристаллической и магнитной элементарных ячеек совпадают. Анализ интенсивностей рефлексов показывает, что магнитные моменты ионов с номерами 1 и 2 параллельны между собой и антипараллельны моментам ионов с номерами 3 и 4: $\sigma_1 = +1$, $\sigma_2 = +1$, $\sigma_3 = -1$, $\sigma_4 = -1$. Магнитные моменты ориентированы вдоль оси a и равны $3,3 \mu_B$.

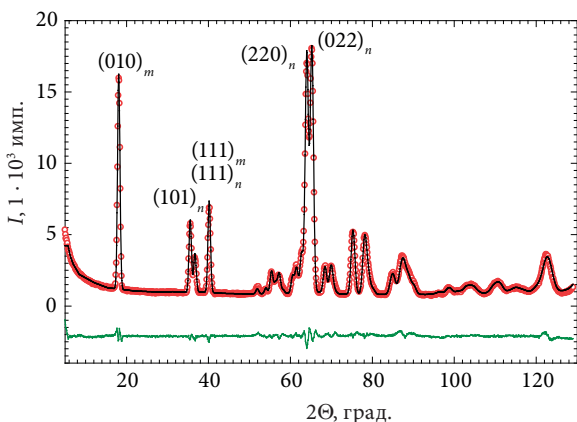


Рис. 3.7. Экспериментальная (точки), расчетная (линия) и разностная (линия внизу) нейтронограммы манганита $\text{La}_{0.952}\text{MnO}_3$ при 4,2 К

Следует отметить, что рефлекс (010) обусловлен только магнитным рассеянием нейтронов. Из сравнения его интенсивности с интенсивностями сильных ядерных рефлексов видно, что они примерно одинаковы, то есть магнитное рассеяние по величине равно ядерному рассеянию.

3.11. Ферримагнетизм

Ферримагнетизм рассматривается как специальный случай антиферромагнетизма. Ферримагнетик имеет по крайней мере две ферромагнитных подрешетки, которые связаны антиферромагнитно. При определенных соотношениях внутриподрешеточных и междоузельных обменных взаимодействий может наблюдаться следующий эффект: дальний магнитный порядок в подрешетках возникает при разных температурах. Все это приводит к большому разнообразию спиновых состояний. Температура, при которой по крайней мере в одной из подрешеток возникает спонтанная намагниченность, называется температурой Нееля.

Ферримагнетик проявляет типичные свойства ферромагнетика, такие как спонтанная намагниченность и гистерезис. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ферримагнетика значительно отличается от таковой для ферро- и антиферромагнетика. Выше T_N восприимчивость следует закону Кюри — Вейса с отрицательной парамагнитной температурой Кюри. Кроме того, температурный ход восприимчивости заметно отклоняется от линейной зависимости при $T \geq T_N$. Обратная восприимчивость в парамагнитном состоянии показывает гиперболическую зависимость от температуры:

$$1/\chi = \frac{T}{C} + 1/\chi_0 - \frac{\sigma}{T - \theta_1}, \quad (3.34)$$

где C , χ_0 и θ_1 — константы, связанные с константами молекулярного поля.

3.12. Гелимагнетики

Гелимагнетики рассматриваются как отдельный класс магнетиков в дополнение к ферро- антиферро- и ферримагнетикам. Они часто, но не всегда формируются на основе антиферромагнитных спиновых состояний. Их происхождение связано с конкуренцией различных взаимодействий. Например, РККИ обменное взаимодействие является дальнодействующим и осциллирующим, что может приводить к конкуренции положительных и отрицательных взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими соседними магнитными атомами. Другой причиной образования гелимагнитных структур является магнитно-кристаллическая анизотропия.

Конусные структуры. Существуют ферро- и антиферромагнитные конусные структуры. В качестве примера рассмотрим магнитную структуру гадолиния. Ниже 170 К направления легкого намагничивания расположены под углом к гексагональной оси (конус осей легкого намагничивания), при этом угол раствора конуса изменяется от 32 до 90°. В области температур (170–242) К

оси легкого намагничивания лежат в базисной плоскости. В интервале температур (242–293) К конус разрушается, и возникает одно направление ОЛН, ферромагнитные спины ориентированы вдоль оси c .

Геликоидальные структуры. Предположим, что магнитная анизотропия ограничивает положение спинов базисной плоскостью. Если спины поворачиваются на фиксированный угол ϕ каждый раз при движении вдоль оси c , то конец вектора спина описывает спираль. Это обычная спиральная структура, реализующаяся, например, в диспрозии при температурах ниже $T_N = 178$ К.

Модулированные структуры. Самый простой случай — синусоидальная модуляция амплитуды спина. Существует две возможности. В одном случае модуляция движется вдоль оси, перпендикулярной к направлению спинов. Это поперечная синусоидально-модулированная структура, или поперечная спиновая волна. Во втором случае модуляция развивается вдоль ОЛН, формируя продольную модулированную структуру, или продольную спиновую волну. Структура типа «антифазные домены» реализуется в металлическом тулии, в котором имеет место продольная прямоугольная модуляция с четырьмя спинами вверх и тремя спинами вниз.

Период соизмеримой модулированной структуры выражается простым соотношением: $\lambda_{com} = n \cdot a$, где n — мультиплетность, a — параметр решетки. Тогда период несоизмеримой структуры будет иметь следующий вид: $\lambda_{inc} = n \cdot a + \varepsilon$, причем $\varepsilon < a$.

Спин-слип структуры. В тяжелых редкоземельных металлах дальнедействующее обменное взаимодействие конкурирует с одноионной анизотропией, что вынуждает спины ориентироваться лишь в ограниченном числе направлений. Тогда, если магнетик имеет геликоидальную структуру, он будет искать компромисс, где на некотором расстоянии эта структура будет соизмеримой, но затем она прерывается (так называемым спин-слип дефектом). В этом случае угол поворота спинов в базисной плоскости изменяется на правильное значение. Например, в гольмии геликоидальная структура является соизмеримой на протяжении 11 слоев. Между 11-м и 12-м слоями спины поворачиваются правильным образом, и т. д. Отличительной особенностью спин-слип структуры является

то, что спин-слип последовательность приводит к соизмеримости на близких расстояниях (масштаб ближнего порядка составляет несколько постоянных решетки) и к несоизмеримости на больших расстояниях (порядка $1 \cdot 10^3$ постоянных решетки).

3.13. Разупорядоченные магнетики

В случае разупорядоченных магнетиков различают два типа структур: спиновое стекло и аморфный магнетик. В спиновом стекле имеет место упорядоченная кристаллическая структура. Образец может быть даже монокристаллическим, но магнитные ионы распределены в решетке случайным образом и, следовательно, не упорядочены. В аморфном магнетике кристаллическая структура является разупорядоченной, и поэтому спины ионов в аморфном материале будут также разупорядочены.

Спиновое стекло. Классическое спиновое стекло состоит из диамагнитной (металлической) матрицы (например, Cu или Ag), содержащей разбавленные (обычно от 1 до 5 %) случайно распределенные магнитные атомы (например, Mn или Fe). При высоких температурах поведение спинового стекла подобно разбавленному парамагнетику. Частота спиновых флуктуаций по порядку величин составляет от 1 ГГц до 1 ТГц. При охлаждении спиновые корреляции понижают амплитуду флуктуаций.

При характеристической температуре T_g корреляции становятся достаточно сильными, чтобы уменьшить спиновые флуктуации на порядок — это температура замерзания. Хотя спиновая система становится почти статической, дальний магнитный порядок отсутствует. Одной из причин этого является случайный набор расстояний между магнитными атомами. Обычно расстояние между одними ближайшими атомами благоприятствует ферромагнитному обмену, тогда как расстояния между другими ближайшими соседями — антиферромагнитному. Эти фрустрации не позволяют спине атома выбрать определенную ориентацию относительно его соседей. Другая причина — перколяционный предел (предел разбавления).

Переход в спин-стекольное состояние характеризуется «куполлом» в восприимчивости и слабым гистерезисом.

Аморфные магнетики. Случайность распределения атомов в аморфных системах является причиной двух эффектов. Во-первых, это случайность в обменных взаимодействиях, во-вторых, случайность в анизотропии. Первый эффект доминирует в аморфных соединениях $3d$ -переходных металлов, второй — в аморфных соединениях редкоземельных элементов. Метглассы (например, $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$) показывают обычный ферромагнитный фазовый переход и не обладают заметной анизотропией. Их петля гистерезиса очень узкая. Антиферромагнитное состояние невозможно, так как нельзя сформировать идентичные ферромагнитные подрешетки.

Аморфные редкоземельные соединения имеют свойства, значительно отличающиеся от метглассов. Хотя они не обладают магнитно-кристаллической анизотропией, сильная одноионная анизотропия делает их жесткими магнетиками. Потеря дальнего кристаллического порядка приводит к разнообразию спиновых структур в дополнение к ферромагнитному состоянию: сперомагнитная, асперомагнитная и сперимагнитная структуры.

Сперомагнетик — это статический (замороженный) парамагнетик. В отличие от спинового стекла, в сперомагнетике атомы связаны сильным обменным взаимодействием, и магнитное состояние достигается через истинный фазовый переход. Это наиболее распространенная структура в редкоземельных аморфных магнетиках благодаря сильной анизотропии, которая, однако, показывает распределение определенной ширины.

Сперимагнитная структура обнаружена в соединениях, в которых находятся два различных магнитных иона, например, аморфный DyFe_2 . Моменты одного или обоих ионов распределены внутри конусов, но ориентированы в противоположных направлениях. Такая структура может рассматриваться как аморфный ферримagnetик. В заключение обсуждения редкоземельных аморфных магнетиков отметим, что, хотя они имеют небольшие возможности для практики, они представляют научный интерес, так как позволяют изучать роль одноионной анизотропии в отсутствие магнитно-кристаллической анизотропии.

Фрустрированные магнетики. Магнитная фрустрация означает, что парамагнитный атом получает противоположную информацию о том, как его спин должен быть ориентирован относительно спинов ближайших соседей. Например, геометрическая фрустрация, когда имеется треугольное устройство спинов с равными расстояниями между ними. Если в такой системе существуют антиферромагнитные взаимодействия, то два спина упорядочатся антипараллельно, но третий спин не сможет одновременно ориентироваться антиферромагнитно по отношению к ним.

4. ПРИМЕРЫ УТОЧНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

В этой главе рассмотрен «пример» расчета вручную интенсивности ядерных рефлексов и уточнения кристаллической структуры с помощью программы *FullProf*, а также ее визуализации в программе *VESTA*. В программе *FullProf* используется метод Ритвельда [20; 21]. Отметим основные возможности программы *FullProf* для уточнения данных:

- расчет рентгеновских и нейтронографических данных;
- расчет нейтронограмм методом с постоянной длиной волны и методом по времени пролета;
- обработка моно- и поликристаллических данных;
- расчет с одной/двумя длинами волн излучения;
- переменной рассеяния может быть угол 2Θ в градусах, в микросекундах (метод по времени пролета) и в виде энергии в КэВ;
- выбор функций для описания формы рефлексов (Гауссиан, Лоренциан, псевдо-Войт и т. п.);
- выбор фона на дифракционной картине (фиксированный и уточняемый);
- расчет до 16 различных фаз;
- учет текстуры, поправка на поглощение падающего излучения;
- уточнение кристаллической структуры;
- уточнение магнитной структуры (соизмеримой и несоизмеримой).

Ниже приведен расчет нейтронограммы ядерного рассеяния α -фазы Fe вручную и с помощью программы *FullProf*. Дано описа-

ние расчета нейтронограммы шпинели CoFe_2O_4 с учетом степени обращенности. Приведен пример описания аморфного состояния граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученного в результате облучения быстрыми нейтронами. Рассмотрено определение размера области когерентного рассеяния в диоксиде $\text{ZrO}_2 + 9,6\% \cdot \text{CaO}$ с использованием нейтронограммы для последующей оценки размеров наночастиц. Показан расчет нейтронограмм соединений $\text{ErFeH}_{2,9}$ и $\text{ErFeD}_{2,9}$, различающихся изотопным составом.

4.1. Пример ручного расчета интенсивности ядерных рефлексов на нейтронограмме $\alpha\text{-Fe}$

В качестве примера применения приведенных выше соотношений рассчитаем нейтронограмму поликристаллического образца железа ($\alpha\text{-Fe}$). Элементарная ячейка α -фазы железа показана на рис. 4.1. Образец Fe имеет объемно-центрированную кубическую решетку, атомы расположены в углах (0; 0; 0) и в центре куба (0,5; 0,5; 0,5), параметры решетки $a = b = c = 2,871 \text{ \AA}$.

Амплитуда когерентного рассеяния атомами Fe равна $b_{\text{Fe}} = 0,945 \cdot 10^{-12} \text{ см}$ [5, с. 31]. Пусть образцом является порошок, помещенный в цилиндрический контейнер, диаметр которого меньше, чем поперечный размер пучка нейтронов, а длина волны падающих на образец нейтронов равна $\lambda = 1,532 \text{ \AA}$.

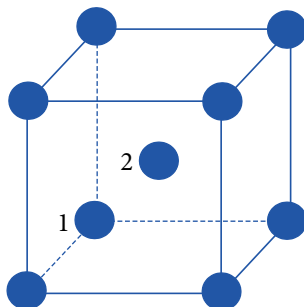


Рис. 4.1. Элементарная ячейка α -фазы железа. Координаты атомов:
1 — (0; 0; 0); 2 — (0,5; 0,5; 0,5)

Для простоты рассмотрим случай, когда интенсивность падающего пучка, скорость сканирования и объем образца в пучке постоянны, а поглощение мало. Тогда соотношение (2.43) имеет следующий вид:

$$I_{(hkl)} = S L_{(hkl)} j_{(hkl)} F_{(hkl)}^2 T_{(hkl)}, \quad (4.1)$$

где S — масштабный множитель.

В случае кубической структуры возможны следующие рефлексы: (100), (110), (111), (200), (210) и т. д. Рассчитаем структурные факторы этих рефлексов. Для рефлекса (100) получим:

$$F_{(100)}^2 = A_{(100)}^2 + B_{(100)}^2; \quad (4.2)$$

$$A_{(100)} = \sum_{v=1}^2 b_{\text{Fe}} \cos 2\pi(1x_v + 0y_v + 0z_v); \quad (4.3)$$

$$B_{(100)} = \sum_{v=1}^2 b_{\text{Fe}} \sin 2\pi(1x_v + 0y_v + 0z_v). \quad (4.4)$$

Подставляя координаты атомов и амплитуду когерентного рассеяния нейтронов атомами Fe, получаем:

$$\begin{aligned} A_{(100)} &= 0,945 \cos 2\pi(1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0) + 0,945 \cos 2\pi(1 \cdot \tfrac{1}{2} + 0 \cdot \tfrac{1}{2} + 0 \cdot \tfrac{1}{2}) = \\ &= 0,945 \cos 2\pi(0) + 0,945 \cos 2\pi(\tfrac{1}{2}) = 0,945 \cdot 1 + 0,945 \cdot (-1) = 0. \end{aligned}$$

Расчет $B_{(100)}$ приводит к следующему результату:

$$B_{(100)} = 0,945 \sin 2\pi(1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0) + 0,945 \sin 2\pi(1 \cdot \tfrac{1}{2} + 0 \cdot \tfrac{1}{2} + 0 \cdot \tfrac{1}{2}) = 0.$$

Следовательно, $F_{(110)}^2 = 0$, и рефлекс (100) погашен.

Выполнив подобные расчеты, получим, что отличны от нуля интенсивности следующих рефлексов: (110), (200), (112), при этом:

$$F_{(110)}^2 = 4b_{\text{Fe}}^2; \quad F_{(200)}^2 = 4b_{\text{Fe}}^2; \quad F_{(112)}^2 = 4b_{\text{Fe}}^2 = 4 \cdot 0,945^2 = 3,572.$$

Угловое положение рефлекса hkl определяется из соотношения:

$$\Theta_{hkl} = \arcsin \left(\frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right). \quad (4.5)$$

Подставляя в (4.5) значения величин, получаем:

$$\Theta_{110} = 22,17^\circ \text{ и } (2\Theta_{110} = 44,34^\circ); \Theta_{200} = 32,25^\circ \text{ и } (2\Theta_{200} = 64,50^\circ); \\ \Theta_{112} = 40,81^\circ \text{ и } (2\Theta_{112} = 81,62^\circ).$$

Фактор Лоренца для порошкового образца в цилиндрическом контейнере равен $L_{(hkl)} = 1/\sin\Theta_{hkl} \sin 2\Theta_{hkl}$.

Подставляя значения углов Θ_{hkl} и $2\Theta_{hkl}$, получаем:

$$L_{(110)} = 3,795; L_{(200)} = 2,075; L_{(112)} = 1,548.$$

Найдя все перестановки (hkl) , получаем факторы повторяемости:

$$j_{(110)} = 12; j_{(200)} = 6; j_{(112)} = 24.$$

Подставляя в (4.1) найденные значения входящих туда величин, получаем интенсивность рефлекса (110):

$$I_{(110)} = 3,795 \cdot 12 \cdot 4 \cdot 0,945 = 162,70 \text{ барн}$$

и интенсивности других рефлексов:

$$I_{(200)} = 44,47 \text{ барн}; I_{(112)} = 132,71 \text{ барн}.$$

Представим полученные интенсивности рефлексов в виде диаграммы (рис. 4.2). Для сравнения на рис. 4.2 показана также экспериментальная нейтронограмма образца α -Fe. Видно, что имеет место удовлетворительное согласие между расчетом и экспериментом. Тем не менее, отношение пиковых экспериментальных интенсивностей $I_{(200)}/I_{(110)}$ и $I_{(112)}/I_{(110)}$ меньше, чем такое же отношение для расчетных интенсивностей. Отметим несколько причин, обуславливающих это уменьшение. Во-первых, на эксперименте полуширина рефлексов увеличивается с углом 2Θ , тогда как она фиксирована в расчете. Кроме того, в расчете пренебрегалось тепловым движением атомов и поглощением. Подробные расчеты нейтронограммы α -Fe с применением пакета программ *FullProf* [22; 23], будут представлены в следующей главе.

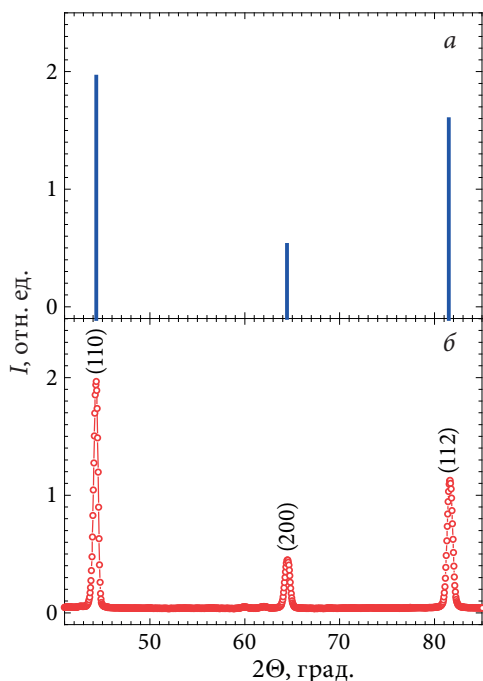


Рис. 4.2. Нейтронограммы α -фазы железа:
 а — расчетная; б — экспериментальная

4.2. Обращенность структуры шпинелей MFe_2O_4

На рис. 4.3 представлены экспериментальная и расчетная нейтронограммы соединений $NiFe_2O_4$ и $CoFe_2O_4$ при 293 К [24]. Все рефлексы ядерного и магнитного рассеяния на нейтронограммах соответствуют структуре шпинели, уточненные параметры приведены в табл. 4.1.

Шпинели $NiFe_2O_4$ и $CoFe_2O_4$ различаются по зависимостям интенсивности дифракции нейтронов от распределения ионов $3d$ -переходных металлов по тетра- и окта-кристаллографическим позициям. Для естественной смеси изотопов амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами железа $b_{Fe} = 0,945 \cdot 10^{-12}$ см и никеля

$b_{\text{Ni}} = 1,030 \cdot 10^{-12}$ см [5] близки по величине. Поэтому определить распределение ионов Ni и Fe по кристаллографическим позициям весьма трудно. Расчет нейтронограммы с никелевой шпинелью может быть проведен в предположении, что ионы Ni занимают половину узлов $16d$ с координатами (0,125; 0,125; 0,125), а ионы Fe находятся в позиции $8a$ с координатами (0,5; 0,5; 0,5) и заполняют вторую половину узлов $16d$ (полностью обращенная шпинель), пространственная группа $Fd\bar{3}m$ [25]. При таком предположении расчетная линия хорошо описывает экспериментальные точки (рис. 4.3).

На рис. 4.4 построена полиэдрическая структура полностью обращенной шпинели NiFe_2O_4 , визуализированная с помощью программы VESTA [26; 27]. Структура шпинели состоит из тетраэдров FeO_4 и октаэдров Ni/FeO_6 , имеющих общий атом кислорода. Октаэдры Ni/FeO_6 имеют общее ребро. В структуре шпинели NiFe_2O_4 присутствуют пустоты. Ионы $3d$ -переходных металлов расположены в геометрическом центре тетраэдров и смещены относительно центра в октаэдрах.

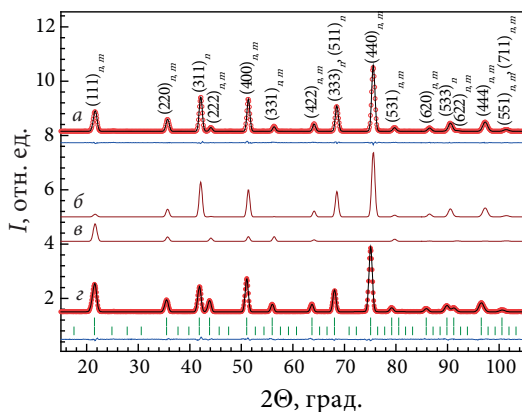


Рис. 4.3. Нейтронограммы шпинелей при $T = 293$ К ($\lambda = 1,805$ Å):
 a — экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы NiFe_2O_4
и разность между ними (линия внизу), в скобках — индексы брэгговских
рефлексов; $б$ — дифрактограмма ядерного рассеяния на NiFe_2O_4 ;
 $в$ — дифрактограмма магнитного рассеяния на NiFe_2O_4 ;
 $г$ — нейтронограммы CoFe_2O_4 , верхний и нижний ряд штрихов —
угловые положения ядерных и магнитных рефлексов

Таблица 4.1

Уточненные структурные параметры шпинелей NiFe_2O_4 и $\text{CoFe}_2\text{O}_4^*$

Шпинель	NiFe_2O_4	CoFe_2O_4
ρ , г/см ³	5,401	5,249
O, 32e, $x = y = z$	0,2556(1)	0,2560(1)
Осс(Ni или Co) _{8a} , %	0	21,0
δ , отн. ед.	0	0,21(1)
Осс(Fe) _{8a} , %	100	79,0
Осс(Ni или Co) _{16d} , %	50	39,5
Осс(Fe) _{16d} , %	50	60,5
Осс(O) _{32e} , %	100	100
R_{Br} , %	1,15	1,30
R_p , %	1,14	0,94
R_{mag} , %	2,42	1,51

*Условные обозначения: ρ — плотность; x, y, z — координаты ионов; Осс — коэффициенты заполнения позиции; δ — степень обращенности шпинели; факторы расходимости экспериментальной и расчетной нейтрограммы: R_f — профильный; R_{Br} — брэгговский; R_{mag} — магнитный

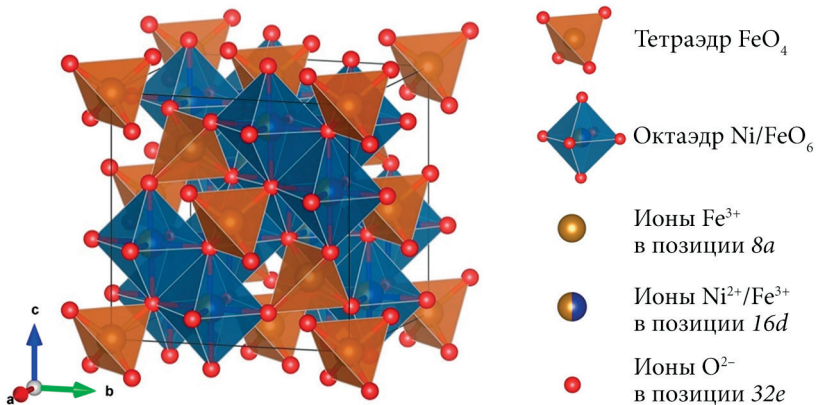


Рис. 4.4. Схематическое изображение элементарной ячейки полиэдрической структуры полностью обращенной шпинели NiFe_2O_4

Структура CoFe_2O_4 представляет собой частично обращенную шпинель. Ионы железа занимают 79,9 % узлов в позиции $8a$ и 60,5 % узлов в позиции $16d$, остальные узлы в этих позициях заполняют ионы кобальта. Чтобы описать распределение ионов $3d$ -переходных металлов по позициям $8a$ и $16d$, вводится величина — степень обращенности шпинели, которая показывает долю ионов Co в позиции $8a$. Следуя [25], формулу шпинели можно представить в виде выражения:

$$\left(\text{Co}_{\delta}^{2+}\text{Fe}_{1-\delta}^{3+}\right)_{8a}\left(\text{Co}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}\right)_{16d}\text{O}_4, \quad (4.6)$$

где δ — степень обращенности шпинели, доля ионов Co в позиции $8a$. В случае CoFe_2O_4 величина δ равна 0,21. В полностью обращенной шпинели $\delta = 0$.

Чтобы оценить погрешность в определении величины δ , был проведен модельный расчет. Задавая значения δ , то есть фиксируя коэффициенты заполнения позиций $8a$ и $16d$ ионами Co и Fe, рассчитывали интенсивности рефлексов нейтронограммы, сравнивали их с экспериментальными интенсивностями и определяли общий фактор расходимости между экспериментальной и расчетной нейтронограммами — χ^2 . Полученные в случае CoFe_2O_4 значения фактора χ^2 для заданных величин δ приведены на рис. 4.5.

Благодаря тому, что амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами кобальта $b_{\text{Co}} = 0,249 \cdot 10^{-12}$ см и железа $b_{\text{Fe}} = 0,945 \cdot 10^{-12}$ см различаются почти в четыре раза, оказывается возможным обнаружить изменение интенсивности рефлекса (400) шпинели даже при малых изменениях величины δ (рис. 4.6).

Интенсивность остальных рефлексов практически не зависит от δ . Как видно из рис. 4.5, имеет место отчетливый минимум в зависимости фактора расходимости χ^2 от величины δ при $\delta = 0,21$. Из данных вставки на рис. 4.6 следует, что изменение величины δ на 0,02 приводит к регистрируемому изменению интенсивности рефлекса (400). Полученные данные показывают, что погрешность в определении величины δ не превышает $\pm 0,01$.

Для нахождения величины δ рассчитывались коэффициенты заполнения (Occ) позиций $8a$ и $16d$ ионами Co/Fe с использова-

нием соотношений (4.7). Полученные значения коэффициентов заполнения подставлялись в файл с расширением «rsg» программы *FullProf* для расчета профиля рефлекса (400). Из сравнения экспе-

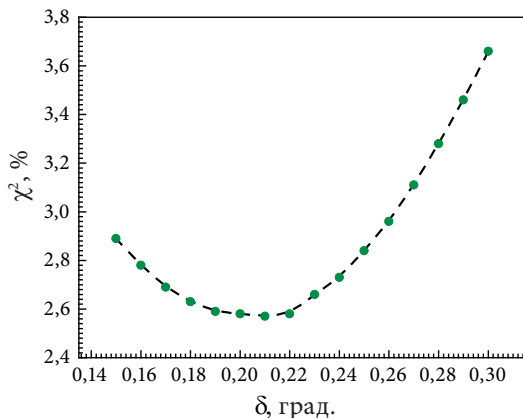


Рис. 4.5. Зависимость общего фактора расходимости (χ^2) экспериментальной и расчетной нейтрограмм для CoFe_2O_4 от степени обращения структуры шпинели $\delta = (0,15-0,30)$

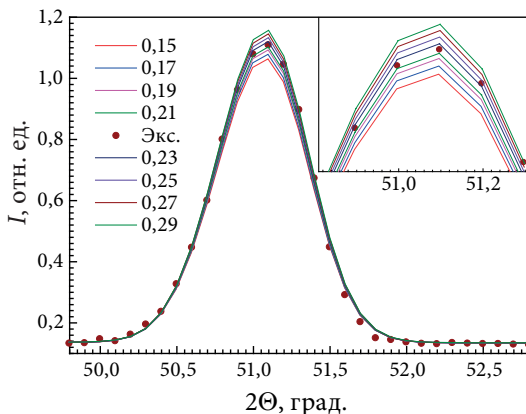


Рис. 4.6. Экспериментальный (точки) и расчетный (линии) профили рефлекса (400) нейтрограммы CoFe_2O_4 при значениях δ от 0,15 до 0,29 (на вставке — вершина рефлекса (400) в увеличенном масштабе)

риментального и расчетных профилей этого рефлекса выбирался вариант с минимальным значением χ^2 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Occ}(\text{Co})_{8a} = \frac{m_{8a} \cdot \delta}{M_{Fd\bar{3}m}} \\ \text{Occ}(\text{Fe})_{8a} = \frac{m_{8a}(1-\delta)}{M_{Fd\bar{3}m}} \\ \text{Occ}(\text{Co})_{16d} = \frac{m_{16d}(1-\delta)}{2M_{Fd\bar{3}m}} \\ \text{Occ}(\text{Fe})_{16d} = \frac{m_{16d}(1+\delta)}{2M_{Fd\bar{3}m}} \end{array} \right. \quad (4.7)$$

где $\text{Occ}(M)$ — коэффициенты заполнения позиции $8a$ или $16d$ ионами $M = (\text{Co}; \text{Fe})$; $m_{8a} = 8$ — мультиплетность (кратность) частной позиции $8a$; $M_{Fd\bar{3}m} = 192$ — кратность общей позиции пространственной группы $Fd\bar{3}m$; $m_{16d} = 16$ — кратность позиции $16d$; δ — степень обращенности шпинели варьировалась в диапазоне от 0,15 до 0,30 с шагом 0,01.

В среднем величина относительного изменения интенсивности рефлекса (400) составляет примерно $(4,0 \pm 0,5)$ % от набранной абсолютной интенсивности при изменении степени обращенности шпинели на 1 %. Это подтверждает достоверность полученных данных. Итак, благодаря большому различию в амплитудах когерентного рассеяния нейтронов ядрами кобальта и железа удастся определить степень обращенности шпинели $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})_{8a}(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})_{16d}\text{O}_4$, а путем варьирования величины δ можно найти ее значение, при котором достигается наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными данными. На рис. 4.7 приведено схематическое изображение проекции элементарной ячейки с ионами $3d$ -переходных металлов в частично обращенной шпинели $(\text{Co}_{0,21}\text{Fe}_{0,79})_{8a}(\text{Co}_{0,79}\text{Fe}_{1,21})_{16d}\text{O}_4$.

Для расчета степени обращенности структуры шпинелей с помощью программы *FullProf* приведем описание структурной части командного файла «CoFe2O4.pcr» для $\delta = 0,21$ и соответствующие значения функции «Осс» — отношения заселенности частной позиции ($8a$ или $16d$) к общей заселенности (максимально возможной) для пространственной группы $Fd\bar{3}m$ (192); значение последней

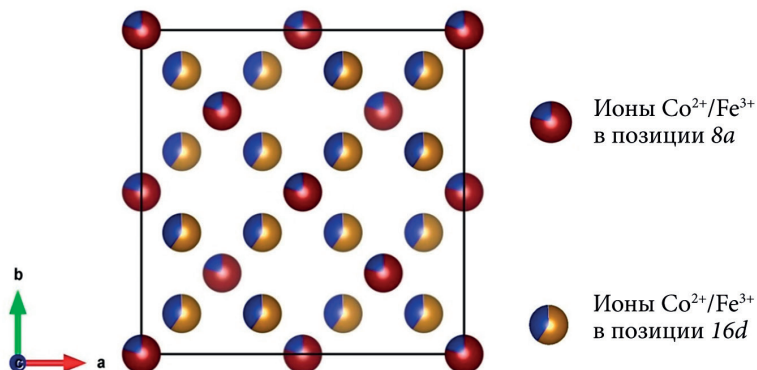


Рис. 4.7. Схематическое изображение проекции на плоскость xy элементарной ячейки

можно определить, используя программу *WinPLOT*R и выбирая опцию *Tools*, далее — *Space group info*, вводя (раздельно) символы пространственной группы $Fd\bar{3}m$.

Первая половина файла «CoFe2O4.psc» с описанием кристаллической фазы CoFe_2O_4 и учетом степени ее обращенности:

```

COMM 1.0CoFe2O4, таблетка, Д2
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 2.574
! Files => DAT-file: no4.dat, PCR-file: no4
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
3 5 2 11 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
!
!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
1 1 1 0 2 0 4 0 0 -3 0 -1 0 1 0 0 0
!
!Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
1.805000 1.805000 1.00000 90.000 3.5000 0.0000 0.0000 82.00 95.0000 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
51 0.20 0.10 0.10 0.10 0.10 10.0000 0.025000 104.0000 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1

```

10.4464	1685.9659	0.00
22.8348	1623.0337	0.00
27.4107	1591.5676	0.00
39.0179	1339.8367	0.00
49.1741	1371.3029	0.00
61.3393	1308.3706	0.00
71.3839	1308.3706	0.00
80.0893	1528.6353	0.00
92.9241	1434.2368	0.00
98.3929	1434.2368	0.00
102.2991	1371.3029	0.00

!

! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1

105.00	114.00
--------	--------

!

!

15 !Number of refined parameters

!

! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE->Patt# 1

-0.19605	21.0	0.00000	0.0	0.00000	0.0	0.000000	0.00	0
----------	------	---------	-----	---------	-----	----------	------	---

!-----

! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.30

!-----

CoFe2O4

!

!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More

5	0	0.0	0.0	1.0	0	0	0	0	1889.207	0	5	0
---	---	-----	-----	-----	---	---	---	---	----------	---	---	---

!

F d -3 m <--Space group symbol

!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc/Codes

Fe	FE	0.12500	0.12500	0.12500	0.00000	0.03329	0	0	0	0
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
Co	CO	0.12500	0.12500	0.12500	0.00000	0.00875	0	0	0	0
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
Fe	FE	0.50000	0.50000	0.50000	0.00000	0.05042	0	0	0	0
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				

```

Co  CO  0.50000 0.50000 0.50000 0.00000 0.03329 0 0 0 0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
O   O   0.25598 0.25598 0.25598 0.00000 0.16249 0 0 0 0
      91.00 91.00 91.00  0.00 111.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale  Shape1  Bov  Str1  Str2  Str3  Strain-Model
0.64508 -0.09546 0.17576 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 131.000 101.000 0.000 0.000 0.000
!  U   V   W   X   Y   GauSiz  LorSiz Size-Model
2.849378 -3.313246 1.434650 0.001775 0.000000 0.000000 0.000000 0
81.000 71.000 61.000 121.000 0.000 0.000 0.000
!  a   b   c   alpha  beta  gamma  #Cell Info
8.377595 8.377595 8.377595 90.000000 90.000000 90.000000
31.00000 31.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.01953 0.02095 0.00000 0.00000
0.00 0.00 141.00 151.00 0.00 0.00

```

4.3. Структура радиационно-аморфизованного $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Облучение граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ быстрыми нейтронами флюенсом $\Phi = 3 \cdot 10^{24}$ н/см² приводит к аморфному состоянию. На рис. 4.8 показаны начальные участки нейтронограмм ($\lambda = 1,805$ Å), полученных при 4,2 К и 300 К. Отчетливо видно аморфное гало при угле $2\Theta \approx 22^\circ$. На вставке рис. 4.8 приведено рассеяние в малых углах, инструментальный фон вычтен.

Рассмотрим структурные особенности аморфного состояния $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученного облучением быстрыми нейтронами [28]. Хотя в аморфном твердом теле отсутствует дальний порядок, всегда существует ближний топологический порядок (структурные корреляции). Структурной характеристикой в этом случае является функция радиального распределения $T(r)$ — нормированного числа атомов в сферическом слое радиусом r и единичной толщины:

$$T(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + rG(r), \quad (4.8)$$

где $\rho(r)$ и ρ_0 — соответственно, локальная атомная плотность и средняя атомная плотность, $G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$ — приведенная функция атомного распределения. Наиболее информативной функцией является $G(r)$. При таком описании реальная трехмерная картина расположения атомов фактически заменяется одномерной.

В рамках статического приближения дифференциальное сечение когерентного рассеяния нейтронов на атом изотропного однокомпонентного аморфного твердого тела можно записать в виде:

$$d\sigma_c/d\Omega = b^2 \left[1 + \int_0^\infty r G(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \right], \quad (4.9)$$

где b — амплитуда когерентного рассеяния нейтронов, q — модуль вектора рассеяния. Для системы из нескольких атомов можно определить структурный фактор следующим образом:

$$S(q) = \left\{ d\sigma_c/d\Omega - [\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2] \right\} / \langle b \rangle^2, \quad (4.10)$$

где $[\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2]$ — рассеяние, обусловленное разупорядочением, $\langle b^2 \rangle = \sum c_i b_i^2$ — среднеквадратичная амплитуда рассеяния, $\langle b \rangle = \sum c_i b_i$, b_i — амплитуда когерентного рассеяния ядром i -го эле-

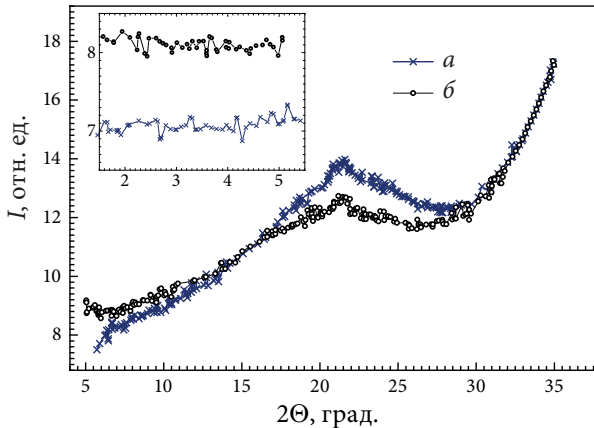


Рис. 4.8. Начальные участки нейтронограмм аморфного $Y_3Fe_5O_{12}$:
 a — 4,2 К; b — 300 К

мента, c_i — атомная концентрация i -го элемента. Выполнив Фурье-преобразование (4.9), можно показать, что

$$G(r) = 2/\pi \int_0^\infty q [S(r) - 1] \sin qr dr. \quad (4.11)$$

Чтобы извлечь структурный фактор из экспериментально измеренной интенсивности $I(q)$, обычно делают несколько поправок. Из интенсивности $I(q)$ вычитается инструментальный фон. Перевод интенсивности в абсолютные единицы выполнен с помощью ванадиевого образца как эталона некогерентного рассеяния с учетом поправки на поглощение. Отклонение от статистического приближения учитывают с помощью поправки Плачека. Поскольку при 300 К аморфный $Y_3Fe_5O_{12}$ находится в парамагнитном состоянии, из $I(q)$ вычитают парамагнитное рассеяние в виде:

$$\sigma_p/d\Omega = 2/3 c_{Fe} S(S+1) (r_0\gamma)^2 f^2(q). \quad (4.12)$$

Значения $f(q)$ брались из работы [29], а спин железа принимался равным $S = 1,1$. На рис. 4.9 приведена расчетная зависимость структурного фактора аморфного $Y_3Fe_5O_{12}$.

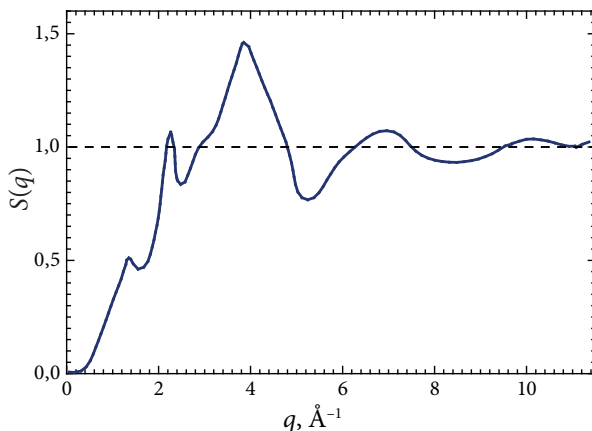


Рис. 4.9. Структурный фактор аморфного $Y_3Fe_5O_{12}$

Как мы видим, экспериментально определенный структурный фактор осциллирует вблизи единицы при больших q и $S(q) \rightarrow 0$ при $q \rightarrow 0$. Наиболее интенсивный пик расположен при $q = 3,9 \text{ \AA}^{-1}$, а более слабые максимумы — при 7,0 и 10,2 \AA . Интегрируя численными методами уравнение (4.11), нашли $G(r)$. Подынтегральное выражение в (4.11) умножалось на модифицированную функцию Лорха $M(q) = \sin(\pi q/q_{\max})$. На рис. 4.10 показана приведенная функция атомного распределения.

Таким образом, наиболее интенсивный максимум $G(r)$ расположен при $r = 2,0 \text{ \AA}$ и близок к кратчайшим расстояниям Fe–O в кристалле 1,87 и 2,01 \AA (соответственно, в тетраэдрическом и октаэдрическом анионном окружении). Определить расстояния между другими парами атомов и соответствующие координационные числа на основе общей $G(r)$ не удастся.

В работе [28] был оценен также средний угол связи для аморфного состояния. При использовании межатомных расстояний Fe–O и Fe–Fe, равных, соответственно, 2,0 и 3,6 \AA , средний угол связи Fe–O–Fe получается равным (примерно 128°), что в пределах экспериментальной погрешности совпадает со значением $126,6^\circ$ для обмена $\text{Fe}^{3+}(16a) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(24d)$ в кристаллическом образце. Этот

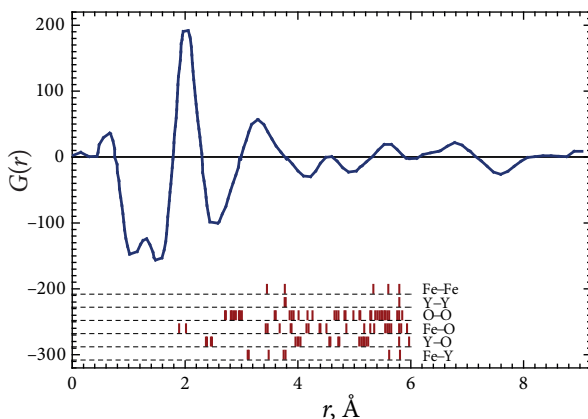


Рис. 4.10. Приведенная функция атомного распределения в аморфном $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и межатомные расстояния в кристаллическом $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

факт, кстати, позволяет понять, почему при аморфизации нейтронами практически не изменяется эффективный обмен.

4.4. Уточнение кристаллической структуры гидрида и дейтерида эрбия ($\text{ErFeH}_{2,9}$ и $\text{ErFeD}_{2,9}$)

В качестве примера рассмотрим расчет соединений, различающихся изотопным составом. На рис. 4.11 приведены нейтронограммы гидридов $\text{ErFeH}_{2,9}$ и $\text{ErFeD}_{2,9}$, полученные при 450 К. Нейтронограммы получены Еленой Шерстобитовой и др. [30] с помощью дифрактометра HRPT в Институте Пауля Шеррера.

Для обработки экспериментальной нейтронограммы $\text{ErFe}_2\text{H}_{2,9}$ (получения расчетной нейтронограммы) в программе *FullProf* составляем следующий входной файл « $\text{ErFe}_2\text{H}_3.\text{pcr}$ », содержащий:

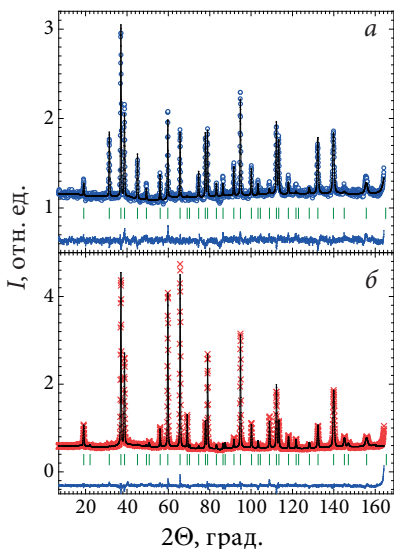


Рис. 4.11. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) нейтронограммы при 450 К, разность между ними (линия внизу) и угловые положения рефлексов (штрихи):
 a — $\text{ErFeH}_{2,9}$; b — $\text{ErFeD}_{2,9}$

```

COMM ErFe2H3, T=450K.
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 2.629
! Files => DAT-file: erfe2h3.dat, PCR-file: erfe2h3.pcr
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  1 7 1 18 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  1 1 1 0 2 0 4 0 0 1 8 0 1 1 0 0 0
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
1.494000 1.494000 1.000 90.000 12.00 0.000 0.000 25.00 0.0000 0.0000
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
10 0.20 0.40 0.40 0.40 0.40 4.0500 0.050000 164.3000 0.000 0.000
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
5.8260 5791.2271 0.00
9.8440 5791.2271 0.00
15.0670 5791.2271 0.00
20.8930 5656.6870 0.00
34.3530 5656.6870 0.00
40.9820 5647.7168 0.00
51.0270 5450.3921 0.00
61.0710 5620.8091 0.00
71.7190 5611.8398 0.00
81.1610 5656.6870 0.00
92.6120 5701.5332 0.00
97.8350 5719.4722 0.00
109.6880 5809.1650 0.00
118.9290 5809.1650 0.00
129.9780 5791.2271 0.00
148.6610 5764.3188 0.00
152.8790 5773.2881 0.00
160.9150 5764.3188 0.00
! Excluded regions (LowTHighT) for Pattern# 1
3.10 5.30
9 !Number of refined parameters
! Zero Code SyCos Code SySinCode Lambda Code MORE -> Patt# 1
0.08684 61.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
!-----

```

! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 13.39

!-----

ErFe2H3, crystal structure

!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt lrf lsy Str Furth ATZ Nvk Npr More

3 0 0 1.0 0.0 0.0 0 0 0 0 0 0 2255.739 0 5 0

F d -3 m <--Space group symbol

!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc/Codes

Er ER 0.125 0.125 0.125 0.000 0.04166 0 0 0 0

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

Fe FE 0.500 0.500 0.500 0.000 0.08333 0 0 0 0

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

H H 0.3345 0.3345 0.13762 0.000 0.12772 0 0 0 0

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

!-----> Profile Parameters for Pattern # 1

! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model

0.25615 0.20385 0.38226 0.000 0.000 0.000 0

51.00000 91.000 81.000 0.000 0.000 0.000

! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model

0.132694 -0.201716 0.225659 0.002844 0.000000 0.000000 0.000000 0

31.000 11.000 21.000 71.000 0.000 0.000 0.000

! a b c alpha beta gamma #Cell Info

7.792797 7.792797 7.792797 90.000000 90.000000 90.000000

41.00000 41.00000 41.00000 0.00000 0.00000 0.00000

! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot

5.300 164.300 1

Для обработки экспериментальной нейтронограммы $\text{ErFe}_2\text{D}_{2.9}$ (получения расчетной нейтронограммы) в программе *FullProf* составляем входной файл «ErFe2D3.pcr», при описании данных сделано допущение — сокращено количество точек фона «Nba» до 19, отметим, что минимальное достаточное количество точек фона — 5:

```

COMM ErFe2D3, T=450 K.
NPATT 1
W_PAT 1.000
!Nph Dum las Nre Cry Opt Aut
1 1 1 0 0 0 1
!Job Npr Nba Nex Nsc Nor lwg llo Res Ste Uni Cor
1 7 19 2 0 1 0 3 0 0 0 0
!File names of data(patterns) files
D3_450K
!Mat Pcr Syo Rpa Sym Sho
1 1 0 0 1 0
!lpr Ppl loc Ls1 Ls2 Ls3 Prf Ins Hkl Fou Ana
0 0 1 1 0 0 3 8 0 0 1
!lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR Asy Lim Rpolarz ->Patt# 1
1.494000 1.494000 0.0000 8.000 12.00 0.0000 0.3217 25.00 0.1000
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl
20 0.05 0.40 0.40 0.40 0.40
! Thmin Step Thmax PSD Sent0 ->Patt#: 1
4.0500 0.0500 164.3000 0.000 0.000
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
5.394 2971.924
15.695 2971.924
21.254 2930.994
24.442 2849.134
34.079 2941.547
45.729 3039.419
53.561 2843.675
63.058 2868.143
70.205 2721.335
77.156 2672.398
85.086 2525.590
93.015 2814.457
102.424 2741.012
110.680 2782.980
120.529 2661.890
131.075 2736.350

```

```

143.664 2848.040
152.167 2860.450
164.182 2961.465
! Excluded regions (LowT   HighT) for Pattern# 1
      0.00   8.00
    160.50  180.00
17 !Number of refined parameters
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE -> Patt# 1
0.06601 31.00 0.00000 0.00 0.000 0.00 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 5.51
!-----
ErFeD3.1 кристаллическая структура
!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth ATZ Nvk More
  5  0  0  0  0  0  0  281.7896 0  1
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter
  0  3  0  0  0  0
!Contributions (0/1) of this phase to the 1 patterns
1
!lrf Npr Jtyp for Pattern# 1
  0  7  1
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!Max_dst(dist) (angles) Bond-Valence Calc.
  2.5000 2.5000
F -4 3 m <--Space group symbol
!AtomTyp X Y Z BisoOcc In Fin N_t Poi /Codes
Er1 ER 0.00000 0.00000 0.00000 1.05090 0.04167 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 61.00 0.00
Er2 ER 0.25000 0.25000 0.25000 1.05090 0.04167 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 61.00 0.00
Fe FE 0.62748 0.12748 0.12748 0.96766 0.16667 0 0 0 0
      91.00 91.00 91.00 71.00 0.00
D1 D 0.45147 0.95147 0.76808 2.21744 0.22817 0 0 0 0
      101.00 101.00 111.00 81.00 41.00
D2 D 0.25000 0.49534 0.75000 2.21744 0.06236 0 0 0 0

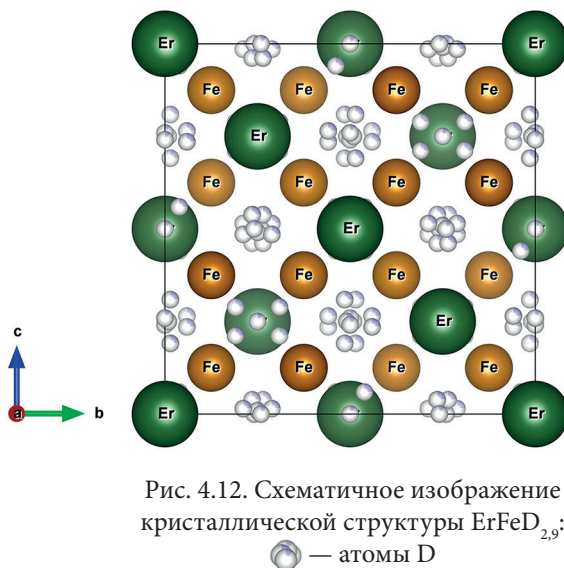
```

```

0.00 121.00 0.00 81.00 51.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.64528 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
11.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.07194 -0.15511 0.16763 0.01081 0.10170 0.00000 0.00000 0
131.00 141.00 151.00 161.00 171.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta gamma
7.790330 7.790330 7.790330 90.000000 90.000000 90.000000
21.00000 21.00000 21.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.02000 0.04000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

Приведем схематичное изображение кристаллической структуры $\text{ErFeD}_{2,9}$ (рис. 4.12).



4.5. Определение размера области когерентного рассеяния в диоксиде $\text{ZrO}_2 + 9,6 \% \cdot \text{CaO}$

В настоящее время одним из наиболее перспективных и востребованных направлений развития современной науки является разработка нанотехнологий — совокупности методов получения и использования наночастиц. Последние определяют как квазинульмерный изолированный твердофазный нанообъект, имеющий отчетливо выраженную границу с окружающей средой, размеры которого во всех трех измерениях составляют от 10 до 1000 Å.

Важной задачей, возникающей при исследовании наносистем, является определение размеров входящих в их состав частиц. Один из эффективных методов анализа структуры таких объектов — рентгенографический. Наиболее известен и прост метод Селякова — Шеррера, основанный на увеличении полуширины дифракционной линии. Более информативными (но и более трудоемкими) являются подходы, связанные с детальным анализом профиля дифракционного пика. Следует иметь в виду, что уширение линий является следствием многих причин (наличия структурных дефектов, внутренних напряжений, текстуры, химической и фазовой неоднородности), а не только уменьшения размеров структурных единиц. Поэтому для корректного определения последних дифракционными методами необходимо разделить все вклады в уширение рефлексов. Для этого разработаны различные методики обработки результатов эксперимента, позволяющие оценивать размеры областей когерентного рассеяния различных наноструктур, достигающих примерно 3000 Å.

Применение программы *FullProf* позволяет оценить размеры областей когерентного рассеяния и напряжения, возникающие в них. Для сокращения объема вычислений ограничимся случаем определения размера области когерентного рассеяния, используя нейтронограмму диоксида $\text{ZrO}_2 + 9,6 \% \cdot \text{CaO}$.

Прежде всего необходимо установить ширину аппаратной функции дифрактометра и убедиться, что она меньше, чем ширина линий рефлексов от исследуемого образца. Для нахождения аппаратной функции разрешения дифрактометра нужно измерить дифрактограмму эталонного образца, рефлексы от которого име-

ют наиболее узкие пики. Нейтронограммы исследуемого образца $\text{ZrO}_2 + 9,6 \% \cdot \text{CaO}$ (рис. 4.13) и эталона Al_2O_3 были получены на дифрактометре Д-2 (штрихи — угловые положения рефлексов).

Параметры, определяющие функцию разрешения дифрактометра Д-2, ИФМ УрО РАН для эталона Al_2O_3 , приведены в файле «d2.irf»:

```
! To be used with IRESO=1 in FullProf.2k (version > 1.6)
! lambda1 lambda2 Ratio
WAVE 1.805264 1.805264 1.0
! NPROF Shape1 Shape2 Shape3
PROF 7 0.0 0.0 0.0
! S_L D_L
ASYM 0.00000 0.00000
! Uins Vins Wins Xins Yins Zins
2.733093 -2.879185 1.194490 0.000095 0.064100 0.00000
```

Файл «ZrO2.pcr» для расчета области когерентного рассеяния отличается от обычного файла следующими четырьмя дополнительными линиями:

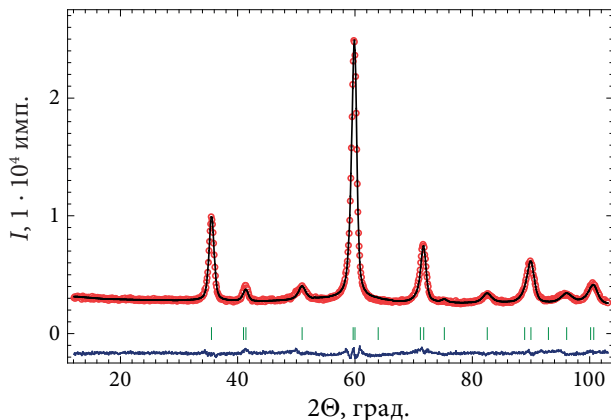


Рис. 4.13. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) нейтронограммы $\text{ZrO}_2 + 9,6 \% \cdot \text{CaO}$ и разность между ними (линия внизу)


```

! Y00   Y20   Y40   Y44+   Y44-   Y60
7.160347 11.373017 -0.068081 -0.819708 0.682823 -5.259089
71.00   81.00   91.00   101.00  111.00  121.00
! Y64+   Y64+
0.323993 11.034633
131.00  141.00

```

Кроме того, нужно указать номер модели, используемой для расчета размера частиц. Так как структура $\text{ZrO}_2 + 9,6\% \cdot \text{CaO}$ описывается группой $P4_2/nmc$, то из инструкции к программе *FullProf* [18, с. 118] получаем, что в нашем случае нужно использовать «модель 21». С учетом дополнений получаем для запуска расчетов размеров частиц в программе *FullProf* файл «ZrO2.pcr»:

```

COMM ZrO[2]+9.6% CaO, D-2, 14.01.2010, 300 K, Size-Model_21.
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 4.422
NPATT 1 1 <- Flags for patterns (1:refined, 0: excluded)
W_PAT 1.000
!Nph Dum las Nre Cry Opt Aut
1 0 0 0 0 0 0
!Job Npr Nba Nex Nsc Nor lwg llo Res Ste Uni Cor Anm Int
1 7 12 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 !-> Patt#: 1
!
!File names of data(patterns) files
ZrO2.dat
!
! Resolution file for Pattern# 1
d2.irf
!Mat Pcr NLI Rpa Sym Sho
1 2 0 0 0 1
!lpr Ppl loc Ls1 Ls2 Ls3 Prf Ins Hkl Fou Ana
0 0 1 0 4 0 1 0 1 0 0 0 !-> Patt#: 1
!
!Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR-> Patt# 1
1.805264 1.805264 1.00000 69.000 5.5000 0.0000 0.0000 85.00 0.0000 0.0000
!

```

```

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl
11 0.20 0.60 0.60 0.60 0.60
! Thmin Step Thmax PSD Sent0 -> Patt#: 1
12.0000 0.100000 103.0000 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
12.4420 3134.6270 0.00
17.0340 2945.9629 0.00
23.1560 2862.1121 0.00
31.8300 2813.1990 0.00
39.2280 2743.3230 0.00
44.6700 2750.3110 0.00
55.0440 2945.9629 0.00
63.8030 2855.1240 0.00
67.6290 2680.4351 0.00
78.1730 2582.6089 0.00
86.0820 2589.5959 0.00
103.7690 2433.4470 0.00
!
!
14 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE -> Patt# 1
-0.11236 41.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 5.12
!-----
ZrO[2]+9.6% CaO, D-2, 14.01.2010 Size-Model_21.
!
!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth ATZ Nvk More
3 0 0 0 0 0 0 233.4336 0 0
!Contributions (0/1) of this phase to the 1 patterns
1
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
0 7 1 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1

```

```

0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
!
P 42/n m c      <--Space group symbol
!Atom Typ  X    Y    Z  Biso  Occ  In Fin N_t Spc/Codes
Zr  ZR   0.75000 0.25000 0.25000 0.00000  0.11375  0  0  0  0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
Ca  CA   0.75000 0.25000 0.25000 0.00000  0.01125  0  0  0  0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
O   O    0.25000 0.25000 0.03853 0.00000   0.23516  0  0  0  0
      0.00  0.00  51.00  0.00  61.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale  Shape1  Bov  Str1  Str2  Str3  Strain-Model
115.99   0.00000  1.14380 0.00000 0.00000 0.00000  0
11.00000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!  U    V    W    X    Y    GauSiz  LorSiz Size-Model
0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 21
0.000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!  a    b    c    alpha  beta  gamma  #Cell Info
3.611144 3.611144 5.154781 90.000000 90.000000 90.000000
21.00000 21.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.00000 0.00000 0.00159 -0.01533 0.00557 0.04588 0.00000 0.00000
0.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
! Y00  Y20  Y40  Y44+  Y44-  Y60
7.160347 11.373017 -0.068081 -0.819708 0.682823 -5.259089
71.00  81.00  91.00  101.00  111.00  121.00
! Y64+  Y64-+
0.323993 11.034633
131.00  141.00
! 2Th1/TOF1  2Th2/TOF2  Pattern to plot
12.000  103.000  1

```

По окончании расчета получаем экспериментальную и расчетную нейтронограммы (рис. 4.13). Средняя величина области когерентного рассеяния указана в выходном файле «ZrO2.mic». Находим, что в среднем частицы имеют размер, равный 138 Å.

5. ПРИМЕРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ

В данной главе приведены примеры определения магнитной структуры. Оно проводится в четыре основных этапа. На первом уточняются параметры кристаллической структуры исследуемого образца. Второй заключается в определении волнового вектора магнитной структуры. На третьем этапе вычисляются ее возможные (при данном волновом векторе) модели. Установление величин и направлений магнитных моментов составляет содержание четвертого этапа.

Считая, что параметры кристаллической структуры исследуемых образцов известны, приведем примеры расчета магнитного рассеяния нейтронов. Вычислим интенсивности магнитных рефлексов на нейтронограмме поликристаллического образца α -Fe. Рассмотрим несколько примеров определения волнового вектора, симметричного анализа возможных магнитных структур вручную и с помощью программы *BasIreps*. Выполним уточнение величин и ориентаций магнитных моментов из экспериментальных нейтронограмм $\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ni}_5$, MFe_2O_4 , $\text{Tb}(\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})_2\text{Si}_2$, DyB_4 и $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$.

5.1. Определение волнового вектора

Для определения волнового вектора магнитной структуры можно воспользоваться встроенной в пакете *FullProf* программой *Program K_SEARCH* [23].

Определим волновой вектор для магнитной структуры редкоземельного купрата $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ из нейтронограммы, полученной Дж. Л. Гарко-Муоз и др. при 1,5 К [31]. Экспериментальная нейтронограмма показана на рис. 5.1. Верхний ряд вертикальных штрихов указывает на угловые положения ядерных рефлексов, нижний ряд — на угловые положения магнитных рефлексов. Из экспериментальной нейтронограммы определяются пиковая интенсивность магнитных рефлексов и уровень фона. Эти данные вставляем в файл «hocu.sat».

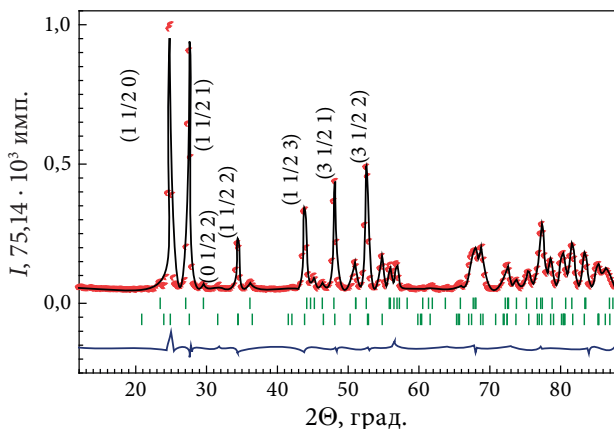


Рис. 5.1. Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу) $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, штрихи показывают угловые положения ядерных (верхний ряд) и магнитных (нижний ряд) рефлексов

Рассмотрим файл «hocu.sat»:

```
! Input file for K_SEARCH
! Data file : hocu_nuc.prf
TITLE Ho2Cu2O5
SPGR P n a 21
CELL 10.78874 3.48908 12.41591 90.0000 90.0000 90.0000
SHORT-OUTPUT
K_COMMENSURATE
CWTOL 2.52400 0.300
```

```

K_RANGE 0.0 0.5 0.0 0.5 0.0 0.5
K_DIV 100 100 100
!peak_position peak_intensity peak_background
2THETA_LIST 10
24.78 75027 4676
27.55 68356 4474
34.48 16806 4100
43.85 25472 4100
48.07 15541 4100
52.63 37116 4100
54.72 13000 4100
68.86 15313 4100
72.46 10515 4100
75.33 8574 4100

```

На рис. 5.2 приведено схематичное представление кристаллической структуры $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, построенное с помощью программы VESTA и файла «hocu.cif».

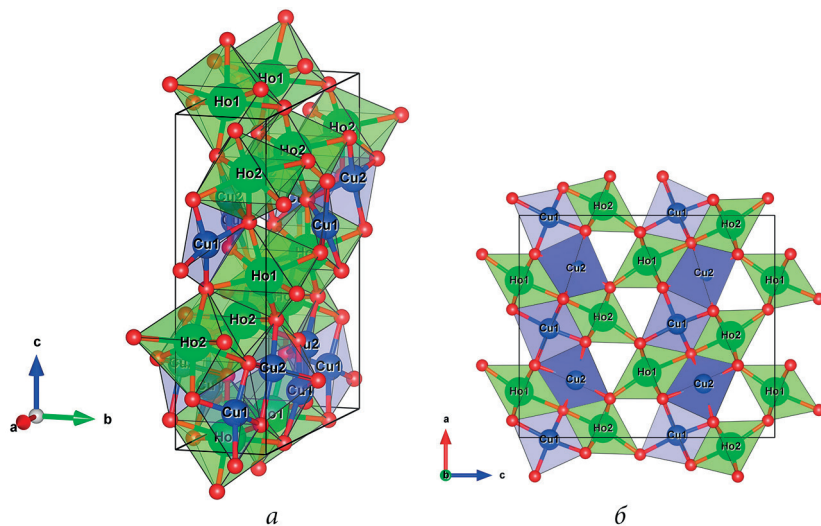


Рис. 5.2. Схематичное изображение кристаллической структуры $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$:
a — трехмерное; *б* — проекция на плоскость *ac*

Порядок определения волнового вектора. Запуск в *FullProf* программы *K_search.exe*. На дисплее появится сообщение: *Name of the input file*. Вводим «hosi.sat». Появится сообщение: *Name of the output file*. Вводим «hosi.kup». По окончании расчета появится файл «hosi.kup» с перечнем возможных волновых векторов и соответствующими *R*-факторами. Выходной файл «hosi.kup» будет содержать следующую информацию:

```
=> List of the best 10 solutions for 10 satellites
      Kx    Ky    Kz  R-factor
0.000000  0.500000  0.000000  1.259471
0.000000  0.333330  0.333330  1.648730
0.125000  0.500000  0.125000  2.840589
0.250000  0.250000  0.250000  2.856662
=> A probable solution is the special kvector ks =( 0.0000 0.5000 0.0000)
=> The corresponding R-factor is:  1.2595
=> List of satellites (hkl)+(Kx,Ky,Kz) for the best solution:
      Kx= 0.0000  Ky= 0.5000  Kz= 0.0000
```

Из прочтения файла находим, что минимальный *R*-фактор имеет место для вектора $\mathbf{k} = (0; 0,5; 0)$. Выбираем его как волновой вектор магнитной структуры $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ при 1,5 К. Итак, $\mathbf{k} = 2\pi/b(0; 0,5; 0)$.

5.2. Пример ручного расчета интенсивности магнитных рефлексов на нейтронограмме α -Fe

Рассмотрим пример расчета интенсивности магнитных рефлексов в случае образца α -Fe. На рис. 5.3 дана экспериментальная нейтронограмма поликристаллического образца α -Fe, полученная при 293 К. В верхней части рис. 5.3 линия соответствует расчетной нейтронограмме, линия в нижней части рисунка представляет разницу между экспериментом и расчетом. При 293 К образец α -Fe магнитоупорядочен, следовательно, расчет нужно проводить для двух (кристаллической и магнитной) фаз.

Элементарная магнитная ячейка α -Fe была показана ранее (рис. 3.1а). Магнитный момент атома Fe в металле равен $2,2 \mu_B$. Направление ОЛН — $[001]$.

Запишем выражение для амплитуды магнитного рассеяния в следующей форме:

$$p_{hkl} = 0,2695 \cdot \mu_{Fe} f_{Fe}(q), \quad (5.1)$$

где μ_{Fe} — магнитный момент атома Fe, $f_{hkl}(q)$ — форм-фактор для атомов Fe, $q = 4\pi \sin \Theta / \lambda$.

В предыдущей главе была приведена расчетная дифрактограмма для ядерного рассеяния нейтронов на поликристаллическом образце α -Fe. Фаза α -Fe имеет ферромагнитную структуру с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$; угловые положения ядерных и магнитных рефлексов совпадают. Воспользуемся результатами расчетов, выполненных в предыдущей главе, см. (4.1)–(4.5). Магнитные рефлексы будут наблюдаться на следующих углах: $\Theta_{110} = 22,17^\circ$ и ($2\Theta_{110} = 44,34^\circ$); $\Theta_{200} = 32,25^\circ$ и ($2\Theta_{200} = 64,50^\circ$); $\Theta_{112} = 40,81^\circ$ и ($2\Theta_{112} = 81,62^\circ$). Фактор Лоренца для этих отражений равен следующим значениям: $L_{(110)} = 3,795$; $L_{(200)} = 2,075$; $L_{(112)} = 1,548$.

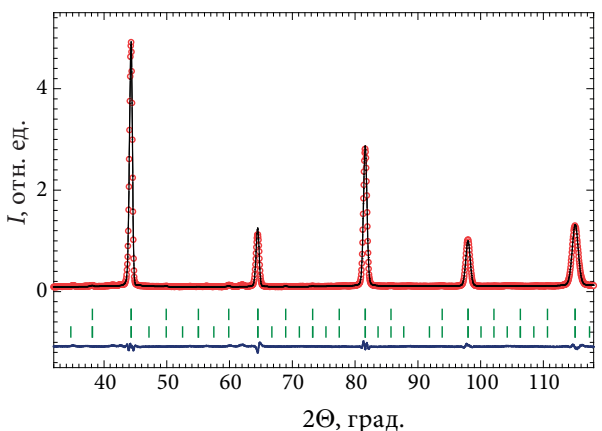


Рис. 5.3. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) нейтронограмма α -Fe при 293 К, разность между ними (линия внизу) и угловые положения ядерных (верхний ряд) и магнитных (нижний ряд) рефлексов

Значения форм-фактора $f(q)$ найдем, используя зависимость $f(q) = f(4\pi \sin \Theta / \lambda)$, приведенную в книге Ю. А. Изюмова «Магнитная нейтронография» [29, с. 384]. Тогда получаем: $F_{110}(4\pi \sin 22,17^\circ / 1,532) = 0,63$; $F_{200}(4\pi \sin 32,25^\circ / 1,532) = 0,38$; $F_{112}(4\pi \sin 40,81^\circ / 1,532) = 0,23$.

Исходя из соотношения (4.1), запишем выражение для интенсивности магнитного рефлекса hkl в случае кубической структуры:

$$I_{hkl}^{mag} = 0,2695^2 j_{hkl} L_{hkl} \langle M_{hkl}^2 \rangle \sum_i [\mu_i f_i \exp 2\pi i (hxi + kyi + lzi)]^2. \quad (5.2)$$

Подставляя в (5.2) необходимые величины, получаем:

$$I_{(110)} = 0,2695^2 \cdot 12 \cdot 3,795 \cdot \frac{2}{3} \sum \left[2,2 \cdot 0,63 (\exp 2\pi i (1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0) + \exp 2\pi i (1 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2} + 0 \cdot \frac{1}{2})) \right]^2 = 16,9 \text{ барн.}$$

Интенсивности остальных рефлексов: $I_{200} = 1,68$ барн; $I_{112} = 1,84$ барн. Из сравнения полученных интенсивностей магнитных рефлексов с интенсивностями ядерных пиков можно заключить, что в случае $3d$ -переходных ферромагнитных металлов вклады магнитного рассеяния малы.

На первом этапе составляем входной командный файл «Fe.pcr» для одной фазы — кристаллической:

```
COMM alpha-Fe, ядерная+магнитная фазы, V-контейнер, 10 мм, дифрактометр Д-7а
!Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 9.141
!Files => DAT-file: Fe.dat, PCR-file: Fe.pcr
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
1 5 1 14 0 0 0 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0
!Pr Pl Pcr Loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ano
1 0 1 1 2 0 4 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0
!Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolaz 2nd-muR -> Patt#
1.532085 0.766043 0.00200 90.000 9.5000 0.0000 0.0000 66.00 0.0000 0.0000
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
21 0.20 0.20 0.20 0.20 0.20 10.0000 0.050000 118.0000 0.000 0.000
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
9.6180 2303.5000 0.00
13.6920 1959.8790 0.00
```

24.8530	1788.0690	0.00
35.7900	1919.7900	0.00
43.7140	2074.4189	0.00
50.6900	1902.6090	0.00
58.3620	1891.1550	0.00
67.7530	1902.6090	0.00
77.3910	2125.9629	0.00
84.9410	2131.6899	0.00
91.4590	2080.1460	0.00
101.0960	2108.7810	0.00
111.5310	2206.1411	0.00
118.1610	2400.8589	0.00

!

10 !Number of refined parameters

!

! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.08228 21.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 1.532085 0.00 0

!-----

! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.56

!-----

Fe, Уточнение кристаллической структуры

!Nat	Dis	Ang	Pr1	Pr2	Pr3	Jbt	Irf	Isy	Str	Furth	ATZ	Nvk	Npr	More
1	0	0	1.0	1.0	0.0	0	0	0	0	0	111.658	0	5	0

!M 3 M <--Space group symbol

!Atom	Typ	X	Y	Z	Biso	Occ	In Fin	N_t	Spc/Codes
Fe	FE	0.000	0.000	0.000	0.49296	0.02083	0	0	0 0
		0.00	0.00	0.00	101.00	0.00			

!Profile Parameters for Pattern # 1

! Scale	Shape1	Bov	Str1	Str2	Str3	Strain-Model
363.95	0.19289	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0
11.00000	41.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

! U	V	W	X	Y	GauSiz	LorSiz	Size-Model
0.742742	-0.651732	0.429026	0.000	0.000	0.000	0.000000	0
71.000	61.000	51.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

! a	b	c	alpha	beta	gamma	#Cell Info
2.871249	2.871249	2.871249	90.000	90.000	90.000	

```

31.00000 31.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000
Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.27891 0.08428 0.00000 0.00000
0.00 0.00 91.00 81.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
10.000 118.000 1

```

Уточнив значения структурных параметров, добавляем магнитную часть в файл «Fe.rcg», заменив в четвертой строке значение функции «Nph» — расчетное количество фаз со значения 1 на 2. В магнитной части элементы S11, S12, S13 и т. д. — это элементы матрицы поворота, действующей на координаты атомов; T1, T2, T3 — трансляции вдоль осей *a*, *b* и *c*; M11, M12, M13 и т. д. — элементы матрицы, действующие на магнитные моменты атомов.

```

!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.12
!-----
Fe
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Lrf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
1 0 0 1.0 1.0 0.0 1 0 1 0 0 111.694 0 5 0
!
P-1 <--Space group symbol for hkl generation
!Nsym Cen Laue MagMat
2 1 13 1
!S11 S12 S13 T1 S21 S22 S23 T2 S31 S32 S33 T3
!M11 M12 M13 M21 M22 M23 M31 M32 M33 Ph
1 0 0 0.000000 0 1 0 0.000000 0 0 1 0.000000
1 0 0 0 1 0 0 0 1 0.000000
1 0 0 0.500000 0 1 0 0.500000 0 0 1 0.500000
1 0 0 0 1 0 0 0 1 0.000000
!Atom Typ MagVek X Y Z Biso Occ Rx Ry Rz
! lx ly lz beta11 beta22 beta33 MagPh
!Fe MFE0 1 0 0.000000 0.000000 0.000000 0.49296 1.00000 1.671 0.000 0.000
0.00 0.00 0.00 101.00 0.00 111.00 0.00 0.0

```

```

0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
363.95 0.19289 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 41.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.742742 -0.651732 0.429026 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
71.000 61.000 51.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
2.871249 2.871249 2.871249 90.000000 90.000000 90.000000
31.00000 31.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.27891 0.08428 0.00000 0.00000
0.00 0.00 91.00 81.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
10.000 118.000 1

```

5.3. Модулированная магнитная структура (Tb, Er)Ni₅

Как пример рассеяния нейтронов на более сложной магнитной структуре рассмотрим нейтронограмму интерметаллического соединения Tb_{0,9}Er_{0,1}Ni₅ при 3 К. Начальный участок нейтронограммы приведен на рис. 5.4. Соединение Tb_{0,9}Er_{0,1}Ni₅ обладает гексагональной структурой (пространственная группа *P6₃/mmm*). Ионы Tb занимают позицию 1a с координатами (0; 0; 0), а атомы Ni — узлы 2c и 3g. Атомы Ni, если и имеют магнитный момент, то не более 0,2 μ_B .

Индексирование нейтронограммы приводит к двум волновым векторам: $k_1 = 0$ и $k_2 = 2\pi/c(0; 0; 0,19)$. Вектор k_2 обуславливает наличие сателлитов, расположенных слева (001)⁻ и справа (001)⁺ от структурного рефлекса (001), и сателлитов (101)⁻ и (101)⁺ вокруг рефлекса (101). В [32; 33] сделан вывод, что магнитные моменты ионов Tb лежат в базисной плоскости и образуют длиннопериодическую структуру, подобную *FAN*-структуре. Момент иона Tb имеет ферромагнитную и модулированную (поперечная спиновая

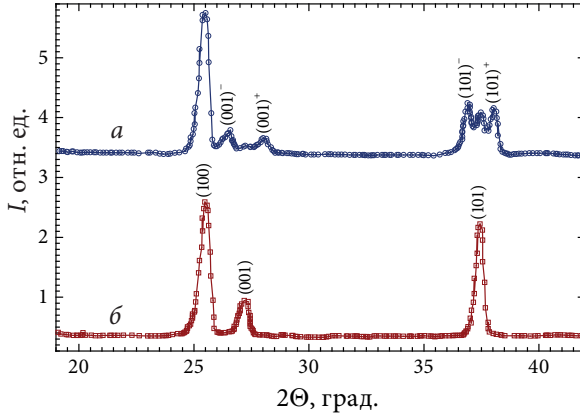


Рис. 5.4. Экспериментальные нейтронограммы при 3 К:
 a — $\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ni}_5$; b — $\text{Tb}_{0,85}\text{Er}_{0,15}\text{Ni}_5$

волна) компоненты. В [29] приведено соотношение для сечения рассеяния нейтронов на модулированной магнитной структуре типа «поперечная спиновая волна»:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \approx \sum_{\tau} \left\{ (1 - e_x^2) J_1^{x^2} + (1 - e_y^2) J_1^{y^2} \right\} [\delta(\mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau} + \mathbf{k}) + \delta(\mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau} - \mathbf{k})], \quad (5.3)$$

где $J_1^{x^2}$ и $J_1^{y^2}$ — амплитуды первой гармоники в направлении x и y . Соотношение (5.3) показывает, что около каждого брэгговского ядерного рефлекса возникает пара магнитных сателлитов. Магнитные структуры соединений $\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ni}_5$ и $\text{Tb}_{0,85}\text{Er}_{0,15}\text{Ni}_5$ показаны на рис. 5.5. Видно, что при движении вдоль оси c в $\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ni}_5$ полный магнитный момент редкоземельного иона изменяется по величине и направлению, тогда как они сохраняются в $\text{Tb}_{0,85}\text{Er}_{0,15}\text{Ni}_5$.

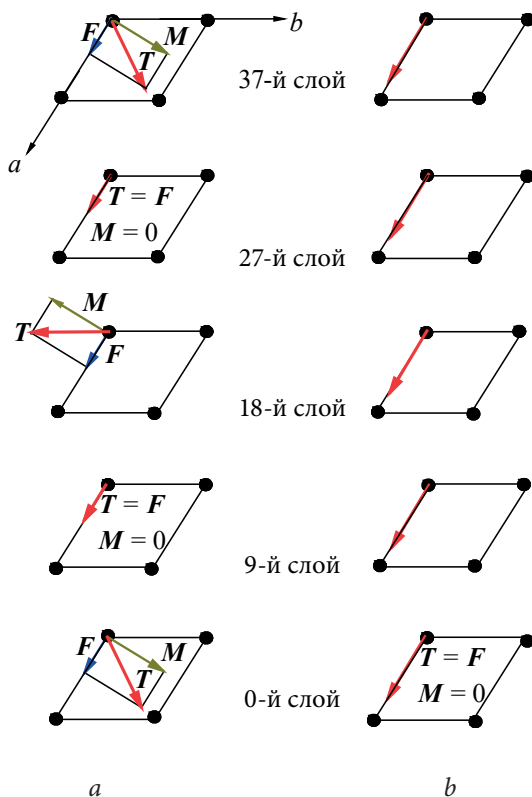


Рис. 5.5. Схема магнитной структуры интерметаллических соединений:
 a — $\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ni}_5$; b — $\text{Tb}_{0,85}\text{Er}_{0,15}\text{Ni}_5$

5.4. Уточнение магнитной структуры шпинелей $M\text{Fe}_2\text{O}_4$

Выше мы описали, как можно уточнить коэффициенты заполнения позиций в шпинели CoFe_2O_4 , используя данные о ядерном рассеянии нейтронов. Сейчас выполним уточнение магнитной структуры CoFe_2O_4 (NiFe_2O_4), используя данные о магнитном рассеянии. На нейтронограммах $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) угловые положения магнитных и ядерных рефлексов совпадают, следовательно, волновой вектор магнитной структуры равен $\mathbf{k} = 0$ [24]. Для этого волнового

вектора проведен симметричный анализ [15; 29] и получен набор базисных функций, с помощью которых может быть описана магнитная структура шпинелей $M\text{Fe}_2\text{O}_4$. Полученные базисные функции даны ниже (табл. 5.1, 5.2).

Таблица 5.1

Базисные функции неприводимых представлений пространственной группы $Fd\bar{3}m$, позиция $8a$, волновой вектор $k = 0$

Представление	Атомы, позиция $8a$	
	0,125; 0,125; 0,125	0,875; 0,375; 0,375
	0,875; 0,875; 0,875	0,625; 0,125; 0,625
	0,125; 0,625; 0,625	0,375; 0,375; 0,875
	0,625; 0,625; 0,125	0,375; 0,875; 0,375
τ_7	(0 0 1)	(0 0 $\bar{1}$)
	(1 0 0)	($\bar{1}$ 0 0)
	(0 1 0)	(0 $\bar{1}$ 0)
τ_{10}	(0 0 1)	(0 0 1)
	(1 0 0)	(1 0 0)
	(0 1 0)	(0 1 0)

Однозначно определить направления магнитных моментов в поликристаллическом образце из нейтронографического эксперимента не представляется возможным в силу равенства длин ребер элементарной ячейки $a = b = c$ кубической структуры шпинели. Поэтому определить магнитную структуру возможно только с точностью до конфигурационной симметрии [34]. В этом случае рефлексы, связанные с одним семейством плоскостей, будут иметь разные интенсивности, но наблюдаться на одном и том же угле рассеяния. Например, угловые положения рефлексов (100), (010) и (001) совпадают и равны $2\Theta \approx 25,9^\circ$.

Для определенности предположим, что спины ионов $3d$ -переходных металлов ориентированы вдоль кристаллографической оси a . При такой ориентации спинов ферримagnetная структура шпинелей CoFe_2O_4 и NiFe_2O_4 схематически может быть представлена на рис. 5.6. Магнитная структура описывается базисными функциями неприводимого представления τ_{10} (табл. 5.3, четвертая строка снизу). При этом спины ионов в позиции $8a$ антипараллельны спинам в позиции $16d$, их величины приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.2

Базисные функции неприводимых представлений пространственной группы $Fd\bar{3}m$, позиция $16d$, волновой вектор $k=0$; $u=i \cdot 2^{1/2}$

Пред- ставле- ние	Атомы, позиция $16d$			
	0,5; 0,5; 0,5	0,25; 0,75; 0	0,75; 0; 0,25	0; 0,25; 0,75
	0,5; 0; 0	0,25; 0,25; 0	0,75; 0,5; 0,75	0; 0,75; 0,25
	0; 0,5; 0	0,75; 0,75; 0,5	0,25; 0; 0,75	0,5; 0,25; 0,25
	0; 0; 0,5	0,75; 0,25; 0	0,25; 0,5; 0,25	0,5; 0,75; 0,75
τ_3	(1 1 1)	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)	($\bar{1}$ 1 $\bar{1}$)	(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)
τ_6	(2 $\bar{1} - u$ $\bar{1} + u$) ($\bar{1} + u$ 2 $\bar{1} - u$)	($\bar{2}$ 1 + u $\bar{1} + u$) ($\bar{1} - u$ 2 $\bar{1} - u$)	($\bar{2}$ $\bar{1} - u$ 1 - u) (1 - u 2 1 + u)	(2 $\bar{1} - u$ $\bar{1} + u$) ($\bar{1} + u$ 2 1 + u)
τ_8	(1 $\bar{1}$ 0) (0 1 $\bar{1}$) ($\bar{1}$ 0 1)	($\bar{1}$ 1 0) (0 1 1) ($\bar{1}$ 0 $\bar{1}$)	(1 1 0) (0 $\bar{1}$ $\bar{1}$) (1 0 $\bar{1}$)	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) (0 $\bar{1}$ 1) (1 0 1)
τ_{10}	(1 1 0) (0 0 1) (0 1 1) (1 0 0) (1 0 1) (0 1 0)	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) (0 0 1) (0 1 $\bar{1}$) (1 0 0) (1 0 $\bar{1}$) (0 1 0)	(1 $\bar{1}$ 0) (0 0 1) (0 $\bar{1}$ 1) (1 0 0) ($\bar{1}$ 0 $\bar{1}$) (0 1 0)	($\bar{1}$ 1 0) (0 0 1) (0 $\bar{1}$ $\bar{1}$) (1 0 0) ($\bar{1}$ 0 1) (0 1 0)

Суммарный магнитный момент на формульную единицу (μ_Σ) рассчитан из соотношения

$$\mu_\Sigma = 2\mu_B - \mu_A, \quad (5.4)$$

где μ_A , μ_B — уточненные значения магнитного момента подрешеток A (ионов в позиции $8a$) и B ($16d$) соответственно (рис. 5.6). В элементарной ячейке шпинели имеется 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических пустоты. Из них заняты 8 тетраэдрических (A -узлы) и 16 октаэдрических (B -узлы) пустот, и остается 72 не занятых места. Ближайшие соседи какого-либо магнитного иона в подрешетке A принадлежат подрешетке B [35].

Расчет нейтронограмм выполнен с допущением, что либо только ионы железа, либо только никеля (либо только кобальта) занимают тетра- и окта-позиции. Различие в величине магнитного момента в предположении, что ионы Fe занимают все окта- и тетра-пози-

Таблица 5.3

Интервалы (от μ_{min} до μ_{max}) значений величины магнитного момента шпинелей MFe_2O_4 $M = (Co, Ni)^*$

Шпинель	μ_{8a}		μ_{16d}		μ_{Σ}	
	μ_{min}, μ_B	μ_{max}, μ_B	μ_{min}, μ_B	μ_{max}, μ_B	μ_{min}, μ_B	μ_{max}, μ_B
$CoFe_2O_4$	3,73(5)	3,77(5)	3,69(4)	3,75(5)	3,65(7)	3,73(7)
$NiFe_2O_4$	4,08(5)	4,13(5)	2,86(3)	2,86(3)	1,59(6)	1,64(6)

* Условные обозначения: μ_{8a} — магнитный момент подрешетки A — позиция 8a; μ_{16d} — магнитный момент подрешетки B — позиция 16d; μ_{Σ} — суммарный магнитный момент.

Таблица 5.4

Рассчитанные теоретические величины магнитных моментов шпинелей*

Образец	M_r , г/моль	δ	$\mu_{8a}(teor), \mu_B$	$\mu_{16d}(teor), \mu_B$	$\mu_{\Sigma}(teor), \mu_B$
$CoFe_2O_4$	233,03	0,21	4,58	4,21	3,84
$NiFe_2O_4$	234,38	0	5,00	3,50	2,00

* Условные обозначения: M_r — молекулярная масса шпинели; δ — степень обращенности шпинели; *teor* — соответствующие теоретические значения.

Во второй половине файла «CoFe2O4.pcr» дано описание магнитной фазы $CoFe_2O_4$ с учетом допущения, что в позиции 8a и 16d заселены только ионами Fe, в файле расписаны координаты всех (24) магнитных ионов (Fe):

```
!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.51
!-----
CoFe2O4, Magnetic
!
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth   ATZ   Nvk Npr More
24 0 0.0.0.0 1.0 1 0 1 0 0   1874.594 0 5 0
!
P-1          <--Space group symbol for hkl generation
!Nsym Cen Laue MagMat
1 1 13 1
```

```

IS11 S12 S13  T1  S21 S22 S23  T2  S31 S32 S33  T3
!M11 M12 M13 M21 M22 M23 M31 M32 M33  Ph
  1 0 0 0.000000 0 1 0 0.000000 0 0 1 0.000000
  1 0 0 0 1 0 0 0 1 0.000000
!Atom Typ MagVek X Y Z Biso Occ Rx Ry Rz
! lx ly lz beta11 beta22 beta33 MagPh
FeT1 MFE3 1 0 0.12500 0.12500 0.12500 0.30000 1.00000 3.733 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 41.00 0.00 0.00
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
FeT2 MFE3 1 0 0.87500 0.87500 0.87500 0.30000 1.00000 3.733 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 41.00 0.00 0.00
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
FeT4 MFE3 1 0 0.62500 0.62500 0.12500 0.30000 1.00000 3.733 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 41.00 0.00 0.00
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
FeT4 MFE3 1 0 0.37500 0.37500 0.87500 0.30000 1.00000 3.733 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 41.00 0.00 0.00
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
FeT5 MFE3 1 0 0.62500 0.12500 0.62500 0.30000 1.00000 3.733 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 41.00 0.00 0.00
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
FeT6 MFE3 1 0 0.37500 0.87500 0.37500 0.30000 1.00000 3.733 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 41.00 0.00 0.00
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
FeT7 MFE3 1 0 0.12500 0.62500 0.62500 0.30000 1.00000 3.733 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 41.00 0.00 0.00
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
FeT8 MFE3 1 0 0.87500 0.37500 0.37500 0.30000 1.00000 3.733 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 41.00 0.00 0.00

```

	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000000		
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Fe01	MFE3	1	0	0.50000	0.50000	0.50000	0.30000	1.00000	-3.689 0.000 0.000
				0.00	0.00	0.00	0.00	51.00	0.00 0.00
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000000		
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Fe02	MFE3	1	0	0.50000	0.75000	0.75000	0.30000	1.00000	-3.689 0.000 0.000
				0.00	0.00	0.00	0.00	51.00	0.00 0.00
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000000		
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Fe03	MFE3	1	0	0.75000	0.50000	0.75000	0.30000	1.00000	-3.689 0.000 0.000
				0.00	0.00	0.00	0.00	51.00	0.00 0.00
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000000		
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Fe04	MNI3	1	0	0.75000	0.75000	0.50000	0.30000	1.00000	-3.689 0.000 0.000
				0.00	0.00	0.00	0.00	51.00	0.00 0.00
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000000		
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Fe05	MFE3	1	0	0.50000	0.25000	0.25000	0.30000	1.00000	-3.689 0.000 0.000
				0.00	0.00	0.00	0.00	51.00	0.00 0.00
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000000		
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Fe06	MFE3	1	0	0.25000	0.50000	0.25000	0.30000	1.00000	-3.689 0.000 0.000
				0.00	0.00	0.00	0.00	51.00	0.00 0.00
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000000		
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Fe07	MFE3	1	0	0.25000	0.25000	0.50000	0.30000	1.00000	-3.689 0.000 0.000
				0.00	0.00	0.00	0.00	51.00	0.00 0.00
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000000		
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Fe08	MFE3	1	0	0.00000	0.00000	0.50000	0.30000	1.00000	-3.689 0.000 0.000
				0.00	0.00	0.00	0.00	51.00	0.00 0.00
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000000		
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Fe09	MFE3	1	0	0.00000	0.25000	0.75000	0.30000	1.00000	-3.689 0.000 0.000
				0.00	0.00	0.00	0.00	51.00	0.00 0.00

```

0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe00 MFE3 1 0 0.25000 0.00000 0.75000 0.30000 1.00000 -3.689 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 51.00 0.00 0.00
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe01 MFE3 1 0 0.00000 0.75000 0.25000 0.30000 1.00000 -3.689 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 51.00 0.00 0.00
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe02 MFE3 1 0 0.75000 0.00000 0.25000 0.30000 1.00000 -3.689 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 51.00 0.00 0.00
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe03 MFE3 1 0 0.00000 0.50000 0.00000 0.30000 1.00000 -3.689 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 51.00 0.00 0.00
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe04 MFE3 1 0 0.25000 0.75000 0.00000 0.30000 1.00000 -3.689 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 51.00 0.00 0.00
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe05 MFE3 1 0 0.75000 0.25000 0.00000 0.30000 1.00000 -3.689 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 51.00 0.00 0.00
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe06 MFE3 1 0 0.50000 0.00000 0.00000 0.30000 1.00000 -3.689 0.000 0.000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 51.00 0.00 0.00
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.64508 -0.09546 0.17576 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 131.000 101.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
2.849378 -3.313246 1.434650 0.001775 0.000000 0.000000 0.000000 0

```

```

81.000 71.000 61.000 121.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
8.377595 8.377595 8.377595 90.000000 90.000000 90.000000
31.00000 31.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.01953 0.02095 0.00000 0.00000
0.00 0.00 141.00 151.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
10.000 104.000 1

```

5.5. Симметричный анализ возможных магнитных структур в $\text{Tb}(\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})_2\text{Si}_2$

В качестве примера расчета перечня возможных магнитных структур проведем их симметричный анализ в интерметаллическом соединении $\text{Tb}(\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})_2\text{Si}_2$. Для этого необходимо иметь информацию о его кристаллической структуре и волновом векторе магнитной структуры. Соединение кристаллизуется в тетрагональную структуру, описываемую пространственной группой $I4/mmm$ [37]. Ионы тербия и атомы марганца несут магнитные моменты, атомы никеля и кремния — немагнитные. Для сокращения объема расчетов вычислим возможные магнитные упорядочения только для ионов Tb. Они занимают позицию $2a$: с координатами 1: (0; 0; 0) и 2: (0,5; 0,5; 0,5); координаты иона 2 в структуре получаются из координат иона 1 путем переноса последнего на трансляцию $\mathbf{t}_{1 \rightarrow 2} = (a/2; b/2; c/2)$.

Как установлено в [38], при 4,2 К соединение $\text{Tb}(\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})_2\text{Si}_2$ имеет модулированную магнитную структуру, описываемую вектором $\mathbf{k} = 2\pi/a(0,5 - \mu; 0,5 + \mu; 0)$. Следуя процедуре вычисления, описанной в [39], выпишем элементы симметрии группы волнового вектора в виде поворота h и сопровождающей трансляции \mathbf{t} : $g_h = \{h | \mathbf{t}_h\}$. Группа волнового вектора $\{\mathbf{k}_8\}$ состоит из четырех элементов с матрицами поворотов h_1, h_{13}, h_{28} и h_{40} :

$$h_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, h_{13} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, h_{28} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, h_{40} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Составим таблицу перестановок для ионов в позиции $2a$ под действием элементов симметрии группы волнового вектора $\{\mathbf{k}_8\}$ (табл. 5.5).

$$\begin{pmatrix} x' & y' & z' \end{pmatrix} = g_h \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} - \mathbf{a}_p, \quad (5.6)$$

где \mathbf{a}_p — возвращающая трансляция, то есть трансляция, возвращающая ион с полученными координатами в нулевую ячейку. Возвращающая трансляция равна $\mathbf{a}_p = 0$ для всех элементов g_h , следовательно, величина $\exp(-i\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{a}_p) = 1$. Получаем, что ион 1 переходит сам в себя.

Таблица 5.5

Перестановки ионов в позиции $2a$ под действием элементов группы волнового вектора $\{\mathbf{k}_8\}$ на ион 1

h_i	$1(0; 0; 0)$	h_i	$1(0; 0; 0)$	h_i	$1(0; 0; 0)$	h_i	$1(0; 0; 0)$
h_1	$1 0$	h_{13}	$1 0$	h_{28}	$1 0$	h_{40}	$1 0$

Из таблицы T175, приведенной в книге О.В. Ковалева [15], выпишем проективные представления $d_{np}^v(h)$ для вектора $\{\mathbf{k}_8\}$ (табл. 5.6).

Таблица 5.6

Проективные представления группы волнового вектора $\{\mathbf{k}_8\}$

$d_{np}^v(h)$	h_1	h_{13}	h_{28}	h_{40}
τ_1	1	1	1	1
τ_2	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$
τ_3	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$
τ_4	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1

Неприводимые представления $d^{kv}(g)$ получаются умножением $d_{np}^v(h) \cdot \exp(-ik\tau_h)$. Так как $\tau_h = 0$, то $\exp(-ik\tau_h) = 1$, следовательно, $d^{kv}(g)$ совпадают с $d_{np}^v(h)$. Вычислим характер магнитного представления:

$$\chi_m^k = \chi_p^k \delta^h S_p R^h, \quad (5.7)$$

где $\chi_p^k = \sum \exp[-ika_p(g, j)]$ — характер перестановочного представления; δ^h равно 1 для простых элементов симметрии и $\bar{1}$ для инверсионных; R_h — матрица поворота. Составляем табл. 5.7 для расчета χ_m^k .

Т а б л и ц а 5.7

Расчет характеров магнитного представления

h_i	χ_p^k	δ^h	$S_p R_h$	χ_m^k
h_1	1	1	3	3
h_{13}	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$
h_{28}	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$
h_{40}	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$

Используя соотношение $\sum \chi_m^k \chi^{*kv}(g) / n(G_k^0)$ при $h \in G_k^0$, находим кратность вхождения неприводимых представлений в состав приводимого представления:

$$\begin{aligned} n(\tau_1) &= (3 - 1 - 1 - 1) : 4 = 0; \\ n(\tau_2) &= (3 - 1 + 1 + 1) : 4 = 1; \\ n(\tau_3) &= (3 + 1 - 1 + 1) : 4 = 1; \\ n(\tau_4) &= (3 + 1 + 1 - 1) : 4 = 1. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Итак, состав приводимого представления включает три неприводимых представления:

$$d_m^k(2a) = \tau_2 + \tau_3 + \tau_4. \quad (5.9)$$

Для расчета i -компоненты базисной функции ν -неприводимого представления используется следующее соотношение:

$$S\left(\begin{smallmatrix} kv \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i\right) = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda[i]}^{*kv}(g) \exp[-ika_p(g, j)] \delta_{l, g[j]} \delta_h R_{y[\beta]}^h, \quad (5.10)$$

$$R_{z[\beta]}^h$$

где $d_{\lambda[\mu]}^{kv}$ — в общем случае матрица неприводимого представления d^{kv} , $[\mu]$ — фиксированный (стартовый) номер столбца матрицы, $\delta_{l,g[\beta]}$ — символ Кронекера, $R_{l[\beta]}^h$, где $l = (x, y, z)$ — столбец со стартовым номером β матрицы поворота. Подставляя значения величин в соотношение (5.10), получаем базисную функцию неприводимого представления τ_2 для иона 1 в позиции $2a$:

$$S\left(\begin{smallmatrix} k_8 \tau_2 \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| 1\right) = 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} + (-1) \cdot 1 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} + (-1) \cdot 1 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ \bar{2} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{2} \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Для неприводимого представления τ_3 :

$$S\left(\begin{smallmatrix} k_8 \tau_3 \\ \varepsilon \end{smallmatrix} \middle| 1\right) = 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + (-1) \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} + 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} + (-1) \cdot 1 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 4 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Для неприводимого представления τ_4 :

$$S\left(\begin{smallmatrix} k_8 \tau_4 \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| 1\right) = 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + (-1) \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} + (-1) \cdot 1 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} + 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Базисные функции для иона 2 в позиции 2a определяются из соотношения:

$$\begin{aligned}
 S_2 &= S_1 \exp(ikt_n) = \\
 &= S_1 \exp\left(\frac{2\pi i}{a}(0,5 - \mu; 0,5 + \mu; 0)(0,5a; 0,5a; 0,5c)\right) = \\
 &= S_1 \exp(2\pi i(0,25 - 0,5\mu + 0,25 + 0,5\mu + 0)) = \quad (5.11) \\
 &= S_1 \exp(\pi i) = -S_1.
 \end{aligned}$$

Окончательно получаем базисные функции неприводимых представлений группы $I4/m\bar{3}m$ для ионов Tb в позиции 2a. Они приведены в табл. 5.8.

Таблица 5.8

Базисные функции неприводимых представлений (НП) группы $I4/m\bar{3}m$, входящих в состав магнитного представления с $k_8 = 2\pi i/a(0,5 - \mu; 0,5 + \mu; 0)$

НП	Позиция 2a	
	1: (0; 0; 0)	2: (0,5; 0,5; 0,5)
τ_2	$1 \bar{1} 0$	$\bar{1} 1 0$
τ_3	$0 0 1$	$0 0 \bar{1}$
τ_4	$1 1 0$	$\bar{1} \bar{1} 0$

Из приведенных данных следует, что магнитные моменты ионов Tb в пределах элементарной ячейки образуют антиферромагнитную коллинеарную структуру. В кристалле должна реализоваться амплитудно-модулированная магнитная структура (при перемещении в плоскости параллельной базисной плоскости), так как в состав приводимого магнитного представления входят только одномерные неприводимые представления. В такой структуре спин i -иона Tb в n -ячейке связан со спином i -иона в нулевой ячейке соотношением $S_{ni} = S_{0i} \cos(kt_n)$.

Полученные базисные функции приводят к двум основным магнитным структурам соединения Tb(Ni_{0,9}Mn_{0,1})₂Si₂: магнитные

моменты параллельны базисной плоскости или располагаются вдоль оси c . Сравнение расчетных нейтронограмм с экспериментальной (рис. 5.7) показывает, что наилучшее согласие с экспериментальной нейтронограммой наблюдается, когда магнитная структура описывается базисными функциями неприводимого представления τ_3 (верхний и нижний ряды штрихов на рисунке — положения ядерных и магнитных рефлексов). Следовательно, магнитные моменты ионов тербия упорядочены антиферромагнитно и параллельно оси c .

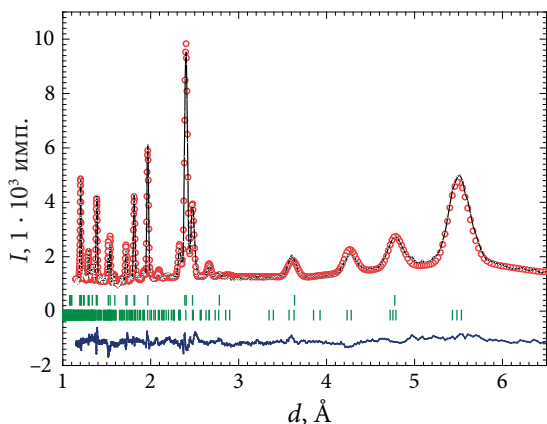


Рис. 5.7. Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{Si}_2$ при 4,2 К и разность между ними (внизу)

5.6. Магнитная структура борида DyV_4

Если сложная система в некоторых условиях становится упорядоченной, знание ее симметрии приводит к значительному упрощению как описания такой системы, так и исследования ее свойств. Наиболее применимый математический аппарат для изучения симметрии развит в теории групп и их представлений. Набор преобразований, которые оставляют систему инвариантной, формирует ее группу симметрии. Правила преобразования функций, описывающих свойства системы, определенные в пространстве с данной

группой симметрии, могут быть описаны в терминах представлений группы.

Метод симметричного анализа, основанный на представлениях исходной группы симметрии, позволяет предсказать все возможные каналы структурных преобразований и указать запрещенные каналы. Типичный случай, когда симметричный анализ используется для описания процесса упорядочения в твердом теле, содержит следующие характеристики:

- имеется хорошо определенная высокосимметричная (высокотемпературная) фаза с известной пространственной группой симметрии;

- существует локальная физическая величина с известными правилами преобразований под действием операций, принадлежащих группе кристаллической симметрии, определенная на одном или более симметрично эквивалентных наборах позиций в элементарной ячейке, которая становится ненулевой в низкосимметричной фазе и, таким образом, представляет отклонение от высокосимметричного состояния кристалла;

- имеется волновой вектор \mathbf{b} (данный в терминах обратной решетки), ответственный за процесс упорядочения, обычно известный из эксперимента, который описывает направление распространения и длину упорядочивающихся волн. Набор симметрично эквивалентных векторов \mathbf{b} называется звездой волнового вектора. Каждый индивидуальный вектор \mathbf{b} в этом наборе называется лучом звезды. Набор операций симметрии, оставляющих вектор \mathbf{b} неизменным, называется группой симметрии волнового вектора.

В этих условиях каждая физическая величина в кристалле, которая локализована на атомных позициях, может быть описана функцией S , определенной на наборе эквивалентных позиций. Это могут быть скаляр (изменение вероятности нахождения в позиции), полярный вектор (смещение атомов из состояния равновесия), аксиальный вектор (упорядочение магнитных моментов) или даже тензор (упорядочение квадрупольного момента).

Согласно закону Вигнера, каждая функция, определенная в пространстве с данной группой симметрии, может быть представлена

как линейная комбинация так называемых базисных функций неприводимых представлений этой группы симметрии. Следовательно, функция Вигнера выражается как линейная комбинация базисных функций. Представление модельной магнитной структуры в рамках базисных функций C_{nl}^k — коэффициент, он приводит к более простому описанию структуры, чем в рамках кристаллографической системы (x, y, z) . Такое описание лучше отражает симметрию и требует наименьшего числа независимых параметров.

К настоящему времени в Интернете можно обнаружить несколько компьютерных программ, позволяющих найти полный перечень магнитных структур с помощью анализа неприводимых представлений. Например, программа *MODY-3.0*, написанная Ф. Биласом с соавторами, или программа *SARAh*, созданная А. С. Виллом. Мы рассмотрим, как для симметричного анализа применяется программа *BasIreps*, входящая в состав пакета программ *FullProf*.

Проведем расчет возможных магнитных структур в редкоземельном бориде DyB_4 . Борид диспрозия является примером геометрической квадрупольной фрустрированной системы. Интерес к таким системам обусловлен наличием в них сильного взаимодействия между четырьмя фундаментальными степенями свободы в твердом теле: спин, решетка, орбитальный момент и заряд.

Борид DyB_4 кристаллизуется в тетрагональную структуру типа ThB_4 , принадлежащую пространственной группе $P4/mbm$. Атомы бора образуют непрерывную трехмерную сеть. Ионы диспрозия расположены ниже и выше центров семичленных колец бора. Ионы Dy занимают позицию 4g. Двумерные слои ионов диспрозия формируют равносторонние треугольники и квадраты. В ранней нейтронографической работе Г. Вилла и В. Шафера [40] был сделан вывод, что магнитная структура DyB_4 является антиферромагнитной с магнитными моментами вдоль оси c . В более позднем исследовании Д.-Г. Пак и др. [41] сделали вывод, что волновой вектор магнитной структуры $k=0$ при температурах ниже 13 К, а компоненты магнитного момента параллельны базисной плоскости. Исследованный в [41] образец DyB_4 содержал слабопоглощающий нейтроны изотоп ^{11}B .

Экспериментальная нейтронограмма была любезно предоставлена нам профессором Д.-Г. Паком.

Проведем симметричный анализ возможных магнитных структур в DyB_4 , учитывая, что волновой вектор $k = 0$. Используя необходимые для расчета входные данные, заполним командное окно программы *BasIreps* (рис. 5.8).

При заполнении входных данных для программы *BasIreps* следует иметь в виду, что магнитный момент — это аксиальный вектор. Нужно различать записи волнового вектора в терминах примитивной и центрированной ячеек. Если используется опция *Atoms in unit cell*, то достаточно указать координаты одного иона, координаты остальных трех атомов дополняются программой. Если нужно разбить

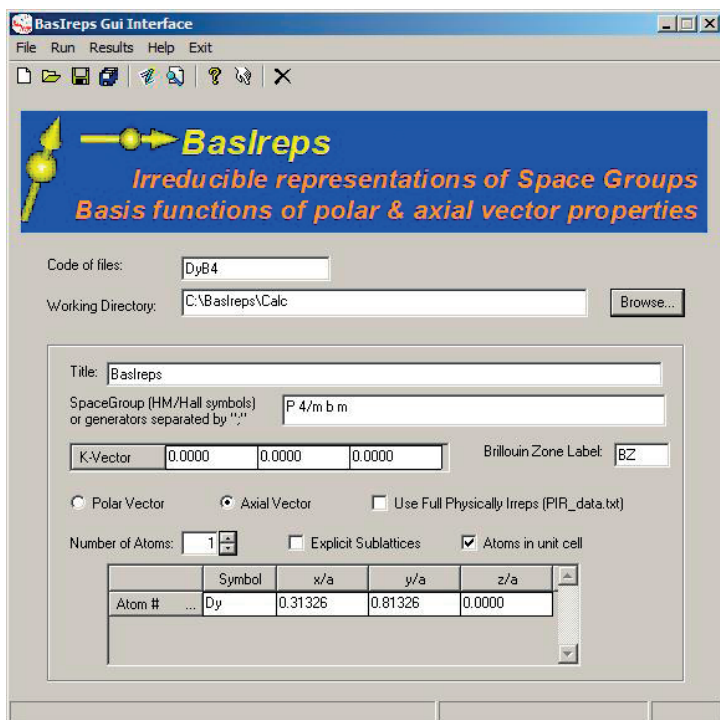


Рис. 5.8. Окно программы *BasIreps* с исходными данными для расчета возможных магнитных структур в DyB_4

атомы по подрешеткам, то используется опция *Explicit Sublattices*. Нажав кнопки *Run* и *Results*, запустим и получим результаты расчета.

Состав магнитного представления включает следующие неприводимые представления (НП):

$$d_M = \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_6 + \tau_7 + \tau_8 + \tau_9 + \tau_{10}. \quad (5.12)$$

Выпишем в таблицу базисные функции, соответствующие этим НП (табл. 5.9).

Таблица 5.9

Базисные функции НП, входящих
в состав магнитного представления для DyB_4

НП	Dy, 1:	Dy, 2:	Dy, 3:	Dy, 4:
	(0,3; 0,8; 0,0)	(0,7; 0,2; 0,0)	(0,2; 0,3; 0,0)	(0,8; 0,7; 0,0)
τ_2	(1 1 0)	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	($\bar{1}$ 1 0)	(1 $\bar{1}$ 0)
τ_3	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 0 $\bar{1}$)	(0 0 $\bar{1}$)
τ_4	(1 $\bar{1}$ 0)	($\bar{1}$ 1 0)	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	(1 1 0)
τ_6	(1 1 0)	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	(1 $\bar{1}$ 0)	($\bar{1}$ 1 0)
τ_7	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 0 1)
τ_8	(1 $\bar{1}$ 0)	($\bar{1}$ 1 0)	(1 1 0)	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)
τ_9	(0 0 1) (0 0 $\bar{1}$)	(0 0 $\bar{1}$) (0 0 1)	(0 0 $\bar{1}$) (0 0 $\bar{1}$)	(0 0 1) (0 0 1)
τ_{10}	(1 0 0)	(1 0 0)	($\bar{1}$ 0 0)	($\bar{1}$ 0 0)
	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)
	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 $\bar{1}$ 0)	(0 $\bar{1}$ 0)
	(1 0 0)	(1 0 0)	(1 0 0)	(1 0 0)

Как мы видим, симметричный анализ приводит к 12 базисным функциям для описания магнитной структуры DyB_4 . Из них восемь базисных функций — это модели магнитной структуры с магнитными моментами ионов Dy, параллельными базисной плоскости. Другие четыре базисных функций представляют модели магнитной структуры с Dy моментами вдоль оси c. Возможные 12 моделей магнитной структуры приведены на рис. 5.9. Очевидно, что полное число возможных моделей магнитной структуры в DyB_4 значительно больше, если учесть различные варианты смещения базисных функций.

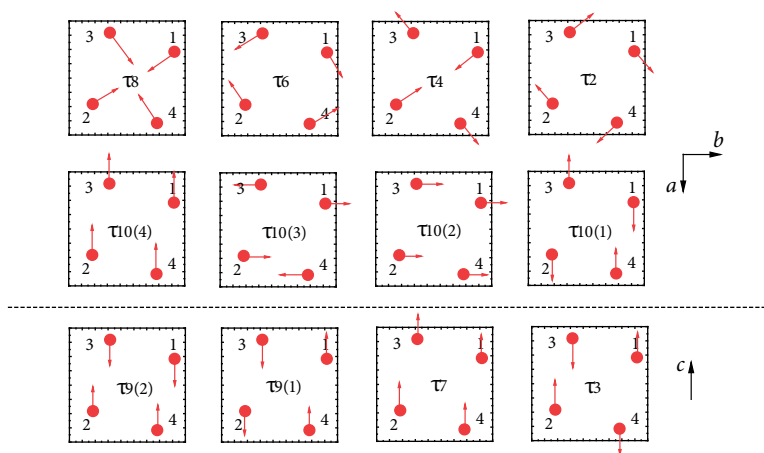


Рис. 5.9. Магнитные структуры DyB_4 , соответствующие 12 рассчитанным базисным функциям НП

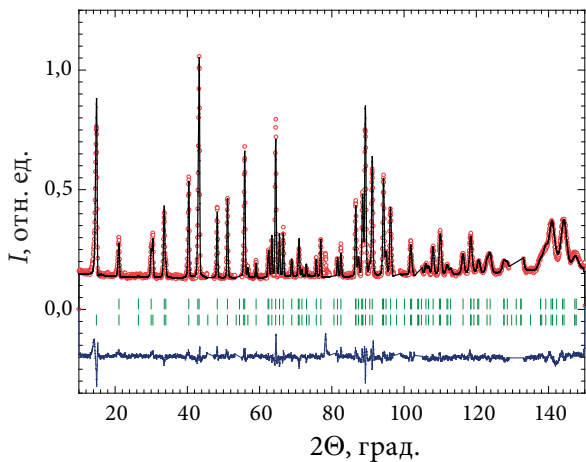


Рис. 5.10. Экспериментальная (точки), расчетная для НП τ_{10} (линия) нейтронограмма DyB_4 при 4,2 К и разность между ними (линия внизу)

Чтобы сделать вывод, какая модель магнитной структуры реализуется в действительности, нужно сравнить экспериментальную нейтронограмму с дифрактограммами, рассчитанными для каждой из 12 моделей. Наилучшее соответствие между расчетной и экспериментальной нейтронограммами (рис. 5.10) наблюдается для неприводимого представления τ_{10} (верхний и нижний ряды штрихов — положения ядерных и магнитных рефлексов).

Ниже рассмотрим вариант записи магнитной части файла «DyB4.pcg» в формате с матрицами неприводимых представлений на примере НП τ_{10} .

```
!-----
! Data for PHASE number: 2 → Current R_Bragg for Pattern# 1: 15.95
!-----
DyB4, magnetic Irep 10
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth  ATZ  Nvk Npr More
  1  0  0 0.0 0.0 1.0 1 0 -2  0  0   650.000  0  5  0
!
P -1          ←Space group symbol for hkl generation
!Nsym Cen Laue Ireps N_bus
  4  1  1  -1  4
!Real - Imaginary
  0  0  0  0  0  0  0
SYMM x, y, z
BASR 1 0 0  0 1 0 0 1 0 1 0 0
BASI 0 0 0  0 0 0 0 0 0 0 0 0
SYMM -x+1, -y+1, z
BASR 1 0 0  0 1 0 0 1 0 1 0 0
BASI 0 0 0  0 0 0 0 0 0 0 0 0
SYMM -x+1/2, y-1/2, -z
BASR -1 0 0  0 1 0 0 -1 0 1 0 0
BASI 0 0 0  0 0 0 0 0 0 0 0 0
SYMM x+1/2, -y+3/2, -z
BASR -1 0 0  0 1 0 0 -1 0 1 0 0
BASI 0 0 0  0 0 0 0 0 0 0 0 0
```

```

!
!Atom Typ Mag Vek X Y Z Biso Occ C1 C2 C3
! C4 C5 C6 C7 C8 C9 MagPh
Dy1 JDY3 1 0 0.31332 0.81332 0.00000 0.00000 1.00000 1.101 -1.101 0.0
51.00 51.00 0.00 0.00 0.00 141.00 -141.00 0.00
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

5.7. Определение обменного параметра и констант магнитно-кристаллической анизотропии

В приведенных выше примерах дифракция нейтронов применялась для определения магнитной структуры исследуемых образцов, и у читателя может создаться впечатление, что это единственная область применения нейтронографии. В действительности же данные нейтронографических измерений позволяют получить информацию о широком спектре физических свойств, по крайней мере в рамках определенных теоретических моделей. Рассмотрим работу [42], в которой приведены данные нейтронографических измерений редкоземельного интерметаллического соединения $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ и в рамках трехподрешеточной модели магнитной анизотропии вычислены параметр Tm–Fe обмена, а также константы магнитно-кристаллической анизотропии Tm- и Fe-ионов.

Нейтронограммы поликристаллического образца $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ были получены в интервале (10–300) К на дифрактометре HRPD реактора HANARO Корейского исследовательского института атомной энергии (г. Тэджон, Республика Корея). На рис. 5.11 показаны экспериментальные нейтронограммы $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ в интервале температур (2–300) К. Расчет нейтронограмм приводит к $k = 0$ ферримагнитной структуре, в которой магнитные моменты ионов Tm в $2b$ и $2d$ позициях (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$) параллельны между собой и антипараллельны моментам атомов Fe, занимающих узлы $4f$, $4e$, $6g$, $12j$, $12j'$ и $12k$ (рис. 5.12, на вставке — температурная зависимость интегральной интенсивности (100) рефлекса). Обозначим намагниченности тулиевых подрешеток как Tm_b и Tm_d , а намагниченности

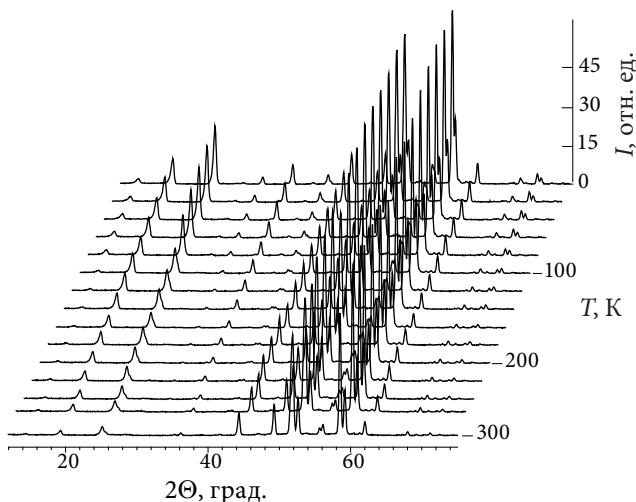


Рис. 5.11. Экспериментальные нейтронограммы $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ в интервале температур от 2 до 300 К

подрешеток железа — как Fe_f , Fe_e , Fe_g , Fe_j и Fe_k . При температурах ниже $T_{\text{SR1}} = 75$ К все магнитные моменты ориентированы вдоль оси c , а выше $T_{\text{SR2}} = 100$ К моменты лежат в базисной плоскости. В интервале (75–100) К моменты поворачиваются от оси c к базисной плоскости, то есть происходит спин-переориентационный переход типа «легкая ось — легкая плоскость».

В области этого перехода намагниченность Tm_b испытывает резкое изменение, происходит скачок примерно $\Delta\text{Tm}_b = 1,2 \mu_B$, что указывает на существование сильной зависимости величины намагниченности от ее направления. Следовательно, имеет место большая анизотропия намагниченности ($\Delta\text{Tm}_b/\text{Tm}_b \approx 20\%$). В сравнении с температурной зависимостью намагниченности Tm_b поведение Tm_d почти монотонное: скачок на температурной зависимости Tm_d не превышает $\Delta\text{Tm}_d = (0,2-0,3) \mu_B$.

Температурная эволюция намагниченности подрешеток железа дана на рис. 5.13. Их поведение в области спин-переориентационного перехода указывает, что магнитная анизотропия железных Fe_f , Fe_g и Fe_k -подрешеток имеет другой тип, чем анизотропия Fe

ионов в позиции μ_j . Наибольшее изменение ($\Delta Fe_f \approx 0,2 \mu_B$) показывает Fe_f подрешетка, следовательно, она дает основной вклад в магнитную анизотропию всей Fe подрешетки в Tm_2Fe_{17} .

На рис. 5.14 штрихпунктирная линия представляет расчетную температурную зависимость намагниченностей Tm_b и Tm_d подрешеток в отсутствие анизотропии. Видно, что эта зависимость не описывает экспериментальные точки. Напротив, сплошная ли-

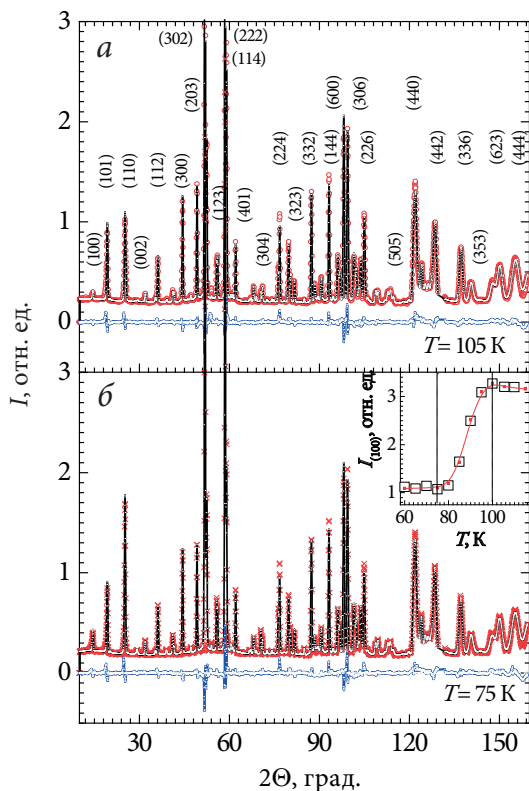


Рис. 5.12. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) нейтронограммы Tm_2Fe_{17} , разность между ними (линия внизу) и угловые положения рефлексов (штрихи) при температуре:
а — 105 К; б — 75 К

ния, соответствующая случаю с учетом анизотропии, достаточно хорошо описывает экспериментальную зависимость.

Для расчета обменного параметра Tm-Fe взаимодействия и констант магнитно-кристаллической анизотропии Tm ионов намагниченность тулиевой подрешетки в состоянии равновесия рассчитывалась с использованием следующих соотношений:

$$M_R = g_J Tr\{J\rho\}; \quad \rho = \frac{1}{\Omega} \exp\left(-\frac{H_R}{T}\right); \quad \Omega = Tr\left\{\exp\left(-\frac{H_R}{T}\right)\right\}, \quad (5.13)$$

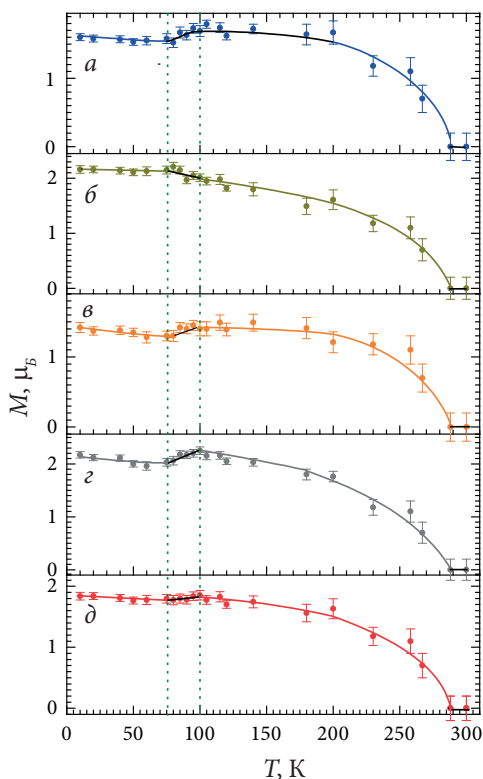


Рис. 5.13. Температурные зависимости намагниченности подрешеток железа:
 a — Fe_k ; б — Fe_γ ; в — Fe_δ ; г — Fe_β ; д — Fe_{av} (усредненный по всем подрешеткам)

где

$$\begin{aligned}
 H_R = & (g_J - 1) I_{RM} \left\{ (Jb_z + Jd_z) \cos(\theta_M) + [\cos(\theta_R)(Jb_x + Jd_x) + \right. \\
 & \left. + \sin(\theta_R)(Jb_y + Jd_y)] \sin(\theta_M) \right\} + k_1^b Jb_z^2 + k_2^b Jb_z^4 + \\
 & + k_{66}^b (Jb_+^6 + Jb_-^6) + k_1^d Jd_z^2 + k_2^d Jd_z^4 + k_{66}^d (Jd_+^6 + Jd_-^6) - \\
 & - g_J \mu_B H (Jb + Jd) + K_M \cos(\theta_M)^2 - (\mu_M H).
 \end{aligned} \quad (5.14)$$

Это весьма громоздкое соотношение имеет ясный физический смысл: намагниченность редкоземельных ионов обусловлена влиянием обменного поля, действующего со стороны атомов железа. При этом ион Tm рассматривается как квантовый, который может принимать лишь определенные значения. Из минимизации (5.14)

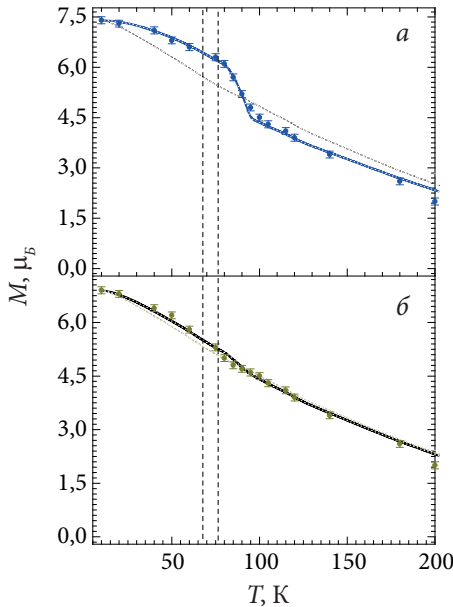


Рис. 5.14. Температурные зависимости намагниченности подрешеток тулия:
 a — Tm_b ; b — Tm_d

получены значения Tm–Fe обменного параметра и констант магнитно-кристаллической анизотропии Tm ионов в $2b$ и $2d$ позициях (табл. 5.10). Как мы видим, энергия магнитной анизотропии Tm ионов в $2b$ позиции сравнима по величине с энергией Tm–Fe обмена.

Чтобы определить константы магнитно-кристаллической анизотропии Fe подрешеток, мы применили модель системы с магнитной анизотропией с частично размороженными орбитальными магнитными моментами. Используя величины Δ_{Fe} для $4f$, $6g$, $12j$ и $12k$ подрешеток, мы получили значения констант магнитной анизотропии: $K_{Fe}^f = 13$ К/ион Fe; $K_{Fe}^g = 10$ К/ион Fe; $K_{Fe}^k = 9,4$ К/ион Fe; $K_{Fe}^e = K_{Fe}^j = -8$ К/ион Fe.

Таблица 5.10

Значения межподрешеточного Tm–Fe обменного параметра (I_{RM}), микроскопическая (k_R), макроскопическая (K_R) константы анизотропии Tm ионов в $2b$ и $2d$ позициях, а также B_2^0 параметр кристаллического поля

Ион	I_{RM} , МДж/м ³	k_R , К/Tm-ион	K_R , МДж/м ³	B_2^0 , К/ион
Tm _b	22,5	2,65	3,7	–0,9
Tm _d	22,5	0,61	1,1	–0,2

Таким образом, нейтронографические данные позволили рассчитать величину межподрешеточного Tm–Fe обменного интеграла и констант магнитной анизотропии тулиевых и железных подрешеток. Таким же способом были определены значения обменного параметра Er–Fe взаимодействия и констант магнитно-кристаллической анизотропии редкоземельного и $3d$ -переходного металлов в Er₂Fe₁₄B [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учебное пособие «Структурная и магнитная нейтронография» дает представление об основных свойствах нейтрона и способах его получения, в нем приведены соотношения, описывающие ядерное и магнитное рассеяния, даны примеры для расчетов вручную интенсивностей структурного и магнитного рефлексов. Дан краткий обзор особенностей работы экспериментальных нейтронных установок и приведены примеры заявок (*proposals*) на проведение нейтронографических измерений.

В настоящем учебном пособии рассмотрены общие сведения о кристаллической решетке, элементах и операциях симметрии, о кристаллографических пространственных группах. Приводится описание свойств, относящихся к магнетизму конденсированных сред, и их магнитных структур: ферро-, ферри- и антиферромагнетиков и т. д. Материалы учебного пособия помогают развить практические навыки обработки, расчета и интерпретации нейтронограмм с помощью программных пакетов *FullProf* и *VESTA*.

В заключение приведем несколько порталов с полезной информацией для структурных исследований материалов и обработки данных дифракции, уточнения магнитных структур:

- открытая база кристаллографических данных *Crystallography Open Database* (COD) [44];
- база кристаллических структур минералов *WWW-МИНКРИСТ* [45];
- Международная комиссия по магнитным структурам *IUCr Commission on Magnetic Structures* [46];

- программное обеспечение для идентификации фаз по данным порошковой дифракции *Match!* [47];
- сервер кристаллографических данных Бильбао *Bilbao Crystallographic Server*, например, таблицы пространственных групп *Space-group symmetry* и т. п. [48];
- глобальная база данных физико-химических, структурных и магнитных свойств материалов *Springer Materials* [49];
- Центр нейтронных исследований Национального института стандартов и технологий (США) *NIST Center for Neutron Research* [50];
- справочная информация об электронной структуре, рентгеновской дифракции и поглощении, комбинационном рассеянии, магнитном упорядочении материалов *Materials Project* [51], в том числе с возможностью загрузки, например, структурных данных в стандартном формате *Crystallographic Information File* (CIF);
- портал для расчета порошковых дифрактограмм *Database of Zeolite Structures* [52].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Chadwick J.* Possible existence of a neutron // *Nature*. 1932. Vol. 129, № 3252. P. 312.
2. *Iwanenko D.* The neutron hypothesis // *Nature*. 1932. Vol. 129, № 3252. P. 798.
3. *Белушкин А. В., Козленко Д. П., Рогачев А. В.* Синхротронные и нейтронные методы исследования свойств конденсированных сред: соперничество или сотрудничество. Дубна : ОИЯИ, 2011. 49 с.
4. *Озеров Р. П.* Структурная нейтронография // *Успехи физических наук*. 1951. Т. 45. С. 481–552.
5. *Sears V.F.* Neutron scattering lengths and cross sections // *Neutron news*. 1992. Vol. 3, № 3. P. 26–37.
6. Euro Collimators Ltd : [website]. URL: <http://www.eurocollimators.com/> (accessed: 21.10.2019).
7. Basic Demonstration of OrientExpress for orienting a single crystal from a single Laue Photograph // Collaborative Computational Project No. 14 : [website]. URL: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/orientexpress.htm> (accessed: 15.09.2019).
8. *Аксенов В. Л.* Нейтронная физика на пороге XXI века // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 2000. Т. 31, вып. 6. С. 1303–1342.
9. HRPT: High-Resolution Powder Diffractometer for Thermal Neutrons // Paul Scherrer Inst. : [website]. URL: <https://www.psi.ch/en/sinq/hrpt> (accessed: 21.02.2019).
10. *Balagurov A. M., Beskrovnyy A. I., Zhuravlev V. V. et al.* Neutron diffractometer for real-time studies of transient processes at the IBR-2 pulsed reactor // *J. of Surface Investigation*. 2016. Vol. 10, № 3. P. 467–479.

11. Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка // Объединенный институт ядерных исследований : [сайт]. URL: <http://fnph.jinr.ru/ru/> (дата обращения: 12.04.2019).
12. Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований // НИЦ «Курчатовский институт» : [сайт]. URL: <http://144.206.233.163/> (дата обращения: 05.09.2019).
13. Уникальная научная установка «Нейтронный исследовательский комплекс на базе реактора ИР-8» // НИЦ «Курчатовский институт» : [сайт]. URL: <http://kcsni.nrcki.ru/pages/main/12719/12552/index.shtml> (дата обращения: 05.09.2019).
14. Реактор ПИК // ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова, НИЦ «Курчатовский институт»: [сайт]. URL: <http://www.pnpi.spb.ru/ustanovki/reaktor-pik> (дата обращения: 17.10.2019).
15. Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп : справ. рук. М. : Наука, 1986. 368 с.
16. Böni P. Experimental methods I // 1st Summer school on condensed matter research. 10–17 August 2002. Lyceum Alpinum Zuoz. Switzerland. Villigen : Paul Scherrer Inst., 2002. P. 1–33.
17. Бэкон Дж. Дифракция нейтронов. М. : Иностр. лит., 1975. 26 с.
18. Rodriguez-Carvajal J. An introduction to the program FullProf 2000. France, 2001. 139 p.
19. Furrer A., Mesot J., Strässle T. Neutron scattering in condensed mater. Series on Neutron Techniques and Applications. Vol. 4. Singapore : World Scientific, 2009. 316 p.
20. Ritveld H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement // Acta Crystallographica. 1967. Vol. 2, № 1. P. 151–152.
21. Ritveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. of Applied Crystallography. 1969. Vol. 2. P. 65–71.
22. FullProf Suite // Institut Laue-Langevin : [website]. URL: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/> (accessed: 23.03.2019).
23. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // Physica B. 1993. Vol. 192. P. 55–69.
24. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов : в 2 т. М. : Мир, 1976. Т. 1. 360 с.

25. Сёмкин М. А. Кристаллическая структура и магнитные свойства мультиферроиков на основе ванадатов, ортофосфатов и ферритов : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Екатеринбург : [Б. и.], 2017. 148 с.
26. VESTA // JP-Minerals. Mineralogy and Crystallography : [website]. URL: <http://jp-minerals.org/vesta/en/> (accessed: 23.03.2019).
27. Momma K., Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis // J. of Applied Crystallography. 2008. Vol. 41. P. 653–658.
28. Chukalkin Yu. G. Effect of alloying by gadolinium on the magnetic properties of irradiation-amorphized oxides of the $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ system // The Physics of Metals and Metallography. 2012. Vol. 113, № 4. P. 349–355
29. Изюмов Ю. А., Озеров Р. П. Магнитная нейтронография. М. : Наука, 1966. 532 с.
30. Sherstobitova E. A., Gubkin, A., Stashkova, L.A. et al. Crystal structure of $ErFe_2D_{3.1}$ and $ErFe_2H_{3.1}$ at 450 K // J. of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 508, № 2. P. 348–353.
31. Garca-Muoz J. L., Rodrguez-Carvajal J., Obradors X. et al. Complex magnetic structures of the rare-earth cuprates $R_2Cu_2O_5$ ($R = Y, Ho, Er, Yb, Tm$) // Physical Rev. B., Rapid Communication. 1991. Vol. 44. P. 4716–4719.
32. Lee H., Choi Y.N., Pirogov A. N. et al. Magnetic lock-in phase transition in $Tb_{0.95}Er_{0.05}Ni_5$ driven by low magnetic fields // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2013. Vol. 341. P. 129–132.
33. Lee H.-J., Choi Y.-N., Lukoyanov A. V. et al. Spontaneous and induced magnetic phase transitions in $Tb_{0.9}Er_{0.1}Ni_5$ // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. Vol. 475. P. 593–601.
34. Shirane G. A note on the magnetic intensities of powder neutron diffraction // Acta Crystallographica. 1959. Vol. 12. P. 282–285.
35. Преображенский А. А. Магнитные материалы и элементы : учебник для студентов по специальности «Полупроводники и диэлектрики». М. : Высш. шк., 1986. 352 с.
36. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства веществ. М. : Мир, 1983. 304 с.
37. Dubenko I. S., Gaidukova I. Yu., Inoue K. et al. Magnetic phase transitions in $(Tb, Y)Mn_2M_2$ systems // J. of Applied Physics. 2003. Vol. 93, № 10. P. 8185–8187.

38. Gerasimov E. G., Mushnikov N. V., Terentev P. B. *et al.* Magnetic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ compounds // J. of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 731. P. 397–402.

39. Изюмов Ю. А., Найдю В. Е., Озеров П. П. Нейтроны и твердое тело : в 3 т. М. : Атомиздат, 1981. Т. 2. Нейтронография магнетиков. 312 с.

40. Will G., Schafer W. Neutron diffraction and the magnetic structures of some rare earth diborides and tetraborides* // J. of the Less-Common Metals. 1979. Vol. 67. P. 31–39.

41. Ji S., Song C., Koo J. *et al.* Resonant X-ray scattering study of quadrupole-strain coupling in DyB_4 // Physical Rev. Letters. 2007. Vol. 99. P. 076401–4.

42. Pirogov A. N., Bogdanov S. G., Rosenfeld E. V. *et al.* Effects of magnetic anisotropy and exchange in $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ // J. of Experimental and Theoretical Physics. 2012. Vol. 115, № 5. P. 837–848.

43. Teplykh A. E., Chukalkin Y. G., Lee S. *et al.* Magnetism of ordered and disordered alloys of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R = Nd, Er) type // J. of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 581. P. 423–430.

44. Crystallography Open Database : [website]. URL: <http://www.crystallography.net/cod/search.html> (accessed: 14.05.2019).

45. WWW-МИНКРИСТ : поисковый интерфейс : [сайт]. URL: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/search.php?select=Name> (дата обращения: 21.06.2019).

46. International Union of Crystallography. Commission on Magnetic Structures : [website]. URL: <http://magcryst.org/> (accessed: 18.02.2019).

47. Match! Phase Identification from Powder Diffraction // Crystal Impact : [website]. URL: <http://www.crystalimpact.com/match/> (accessed: 23.03.2019).

48. Bilbao Crystallographic Server : [website]. URL: <http://www.cryst.ehu.es/> (accessed: 10.10.2019).

49. Springer Materials : [website]. URL: <http://materials.springer.com> (accessed: 02.09.2019).

50. Center for Neutron Research // National Institute of Standards and Technology : [website]. URL: <https://www.nist.gov/ncnr> (accessed: 11.09.2019).

51. Materials Project : [website]. URL: <https://materialsproject.org/> (accessed: 02.09.2019).

52. Calculate a powder diffraction pattern // Database of Zeolite Structures : [website]. URL: http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/pow_pat_user-data.php (accessed: 27.10.2019).

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМЫХ ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ

Балагуров А. М. Дифракция нейтронов для решения структурных и материаловедческих задач / А. М. Балагуров. — Москва : МГУ, 2017. — 306 с.

Белушкин А. В. Основы исследований свойств конденсированных сред с помощью рассеяния нейтронов / А. В. Белушкин. — Дубна : ОИЯИ, 2010. — 187 с. — ISBN 978-5-9530-0261-5.

Горбунов В. А. Учебно-методический комплекс дисциплины «Рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов» / В. А. Горбунов, Н. В. Селезнева, А. Ф. Губкин. — Екатеринбург, 2007 // Электронный научный архив УрФУ : [сайт]. URL: <http://elar.urfu.ru/handle/10995/1315> (дата обращения: 19.04.2019).

Келлерман Д. Г. Учебно-методический комплекс дисциплины «Магнетохимия» / Д. Г. Келлерман. — Екатеринбург, 2008 // Электронный научный архив УрФУ : [сайт]. URL: <http://elar.urfu.ru/handle/10995/1540> (дата обращения: 19.04.2019).

Ма Ш. Современная теория критических явлений / Ш. Ма. — Москва : Мир, 1980. — 298 с.

Мушников Н. В. Магнетизм и магнитные фазовые переходы / Н. В. Мушников. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 168 с. — ISBN 978-5-7996-2049-3.

Черняк В. Г. Избранные главы физики / В. Г. Черняк. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 283 с. — ISBN 978-5-7996-2530-6.

Anderson I. S. Neutron Imaging and Applications. A Reference for the Imaging Community / I. S. Anderson, R. L. McGreevy, H. Z. Bilheux. — Netherlands : Springer, 2009. — 341 p. — ISBN 978-0-387-78693-3.

Diamond. Crystal and Molecular Structure Visualization // Crystal Impact : [website]. URL: <http://www.crystalimpact.com/diamond/Default.htm> (accessed: 23.03.2019).

European Spallation Source : [website]. URL: <https://europeanspallation-source.se/> (accessed: 10.11.2019).

GATE // Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie : [website]. URL: <https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/hzbgate> (accessed: 02.09.2019).

Hippert F. Neutron and X-ray Spectroscopy / F. Hippert, E. Geissler, J. L. Hodeau et al. — Netherlands : Springer, 2016. — 579 p. — ISBN 978-1-4020-3337-7.

International Union of Crystallography : [website]. URL: <https://www.iucr.org/> (accessed: 18.02.2019).

Kannengiesser Th. In-situ Studies with Photons, Neutrons and Electrons Scattering / Th. Kannengiesser, S. S. Babu, Y.-i Komizo et al. — Netherlands : Springer, 2014. — 259 p. — ISBN 978-3-642-14794-4.

Korea Atomic Energy Research Institute : [website]. URL: <https://www.kaeri.re.kr/eng/> (accessed: 18.12.2019).

Paul A. Low-Angle Polarized Neutron and X-Ray Scattering from Magnetic Nanolayers and Nanostructures / A. Paul. — Netherlands : Springer, 2017. — 143 p. — ISBN 978-3-319-63224-7.

Paul Scherrer Institut Digital User Office : [website]. URL: https://duo.psi.ch/duo/user_startup.php (accessed: 12.12.2019).

Reaxys : [website]. URL: <https://www.reaxys.com/> (accessed: 02.09.2019).

Stefanita C.-G. Magnetism. Basics and Applications / C.-G. Stefanita. — Netherlands : Springer, 2012. — 334 p. — ISBN 978-3-642-22977-0.

ToposPro : [website]. URL: <https://topospro.com/> (accessed: 18.11.2019).

Wiesendanger R. Atomic- and Nanoscale Magnetism / R. Wiesendanger. — Netherlands : Springer, 2018. — 390 p. — ISBN 978-3-319-99558-8.

Учебное издание

Пирогов Александр Николаевич
Сёмкин Михаил Александрович

СТРУКТУРНАЯ И МАГНИТНАЯ НЕЙТРОНОГРАФИЯ

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Е. В. Березина*
Корректор *Е. В. Березина*
Компьютерная верстка *В. К. Матвеев*

Подписано в печать 31.07.2020 г. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 10,0.
Уч.-изд. л. 8,3. Тираж 100 экз. Заказ 132.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

Для заметок

